ББК 24.1
С 79
УДК 542.2

Издание осуществлено при поддержке ООО "Институт фармацевтических реактивов РЕФАРМ"

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева,
докт. хим. наук проф. *Г. М. Курдюмов*

Степин Б. Д.

С 79 Техника лабораторного эксперимента в химии: Учеб. пособие для вузов. М.: Химия, 1999. – 600 с.: ил.
ISBN 5-7245-0955-5

Учебное пособие знакомит читателя с техникой эксперимента в химии и предназначено для обучения основным приемам работы в химической лаборатории.

Подробно рассмотрена элементарная приборная техника. Приведены рекомендации по рациональному использованию химической посуды, различных приборов и материалов и самостоятельному изготовлению несложных приборов.

Предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей химических вузов и работников НИИ, а также учащихся техникумов, школьников старших классов и учителей школ, лицеев и колледжей.

С $\frac{1702000000-007}{050(01)-99}$ **Без объявл.** **ББК 24.1**

ISBN 5-7245-0955-5

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 7

Глава 1

Материалы и приспособления в технике лабораторного эксперимента 9

1.1. Стекло 9
1.2. Керамика, керметы, графит и асбест 18
1.3. Полимерные материалы 23
1.4. Металлы 26
1.5. Материалы для фильтрования 29
1.6. Резина и каучуки (пробки и шланги) 38
1.7. Смазки, замазки и уплотняющие средства 43
1.8. Вода 49
1.9. Ртуть 51
1.10. Монтажные приспособления, крепежные изделия и амортизаторы 54

Рекомендуемая литература 60

Глава 2

Химическая посуда 60

2.1. Химические стаканы, колбы и реторты 61
2.2. Колокола, колпаки, склянки и пробирки 69
2.3. Промывалки, эксикаторы и сосуды Дьюара 74
2.4. Краны, зажимы, клапаны, затворы и каплеуловители 78
2.5. Сифоны, переходные трубки, алонжи, шлифы, стеклянные трубки и капилляры 90
2.6. Делительные и капельные воронки, ампулы и бюксы 99
2.7. Холодильники 105
2.8. Ступки, чашки, тигли, лодочки и шпатели 109
2.9. Очистка и сушка химической посуды 112

Рекомендуемая литература 117

Глава 3

Весы и взвешивание 118

3.1. Технохимические весы 119
3.2. Аналитические весы 123
3.3. Гидростатические весы 129
3.4. Газовые и торзионные (крутильные) весы 130
3.5. Специальные весы 132
3.6. Весовая комната 135

Рекомендуемая литература 136

Глава 4

Измерение объема и плотности вещества 137

4.1. Мерные цилиндры, мензурки и другая мерная посуда 137
4.2. Мерные колбы и пикнометры 139
4.3. Пипетки 144
4.4. Бюретки 148
4.5. Проверка мерной посуды 154
4.6. Определение плотности жидких и твердых веществ 156
Рекомендуемая литература 164

Глава 5

Измерение температуры и ее регулирование 164

5.1. Ртутные термометры 166
5.2. Газовые тензиметрические термометры 175
5.3. Паровые и жидкостные манометрические термометры 178
5.4. Термометры сопротивления 179
5.5. Термисторы 181
5.6. Термопары 183
5.7. Пирометры 191
5.8. Конусы Зегера (керамические пироскопы) 193
5.9. Регулирование температуры 194
5.10. Термостаты 199
5.11. Криостаты 204
Рекомендуемая литература 209

Глава 6

Нагревание и охлаждение 209

6.1. Бани 209
6.2. Газовые горелки 216
6.3. Жидкостные горелки и твердое горючее 219
6.4. Инфракрасные излучатели 220
6.5. Электрические плитки, трубчатые электронагреватели закрытого типа, колбонагреватели и токопроводящие пленки 223
6.6. Электропечи 228
6.7. Индукционные печи 235
6.8. Высокочастотные диэлектрические нагреватели 237
6.9. Газовые печи 239
6.10. Сушильные шкафы 240
6.11. Средства и приборы для охлаждения 241
6.12. Теплоизоляция 244
Рекомендуемая литература 249

Глава 7

Работа с твердыми веществами 249

7.1. Измельчение 249
7.2. Высушивание и прокаливание порошков 256
7.3. Просеивание сухих порошков 264
7.4. Смешивание порошков 266
7.5. Хранение 267
7.6. Возгонка (сублимация) и десублимация 269
7.7. Приборы для осуществления химических транспортных реакций 275

7.8. Определение температуры плавления 277
7.9. Измерение степени влажности 283
Рекомендуемая литература 290

Глава 8

Операции с жидкими веществами 290

8.1. Регулирование расхода жидкости 290
8.2. Перекачивание жидкости 297
8.3. Удаление влаги и растворенных газов из органических жидкостей 302
8.4. Перегонка жидкостей (дистилляция) 305
8.5. Молекулярная перегонка 318
8.6. Элементарная техника жидкостной экстракции 321
8.7. Определение температур кипения жидкостей 326
8.8. Капиллярные вискозиметры 330
8.9. Хранение жидкостей 335
Рекомендуемая литература 337

Глава 9

Техника работ со смесями твердых и жидких веществ и их растворами 337

9.1. Растворение. Определение растворимости веществ 338
9.2. Перемешивание 346
9.3. Выпаривание и концентрирование растворов 357
9.4. Фильтрование, диализ и центрифугирование 366
9.5. Промывание осадков 381
9.6. Кристаллизация вещества из растворов 384
9.7. Кристаллизация вещества из расплава 394
9.8. Выращивание монокристаллов 400
9.9. Экстракция примесей из смеси твердых фаз 411
9.10. Определение молярной массы вещества-неэлектролита 415
Рекомендуемая литература 423

Глава 10

Эксперименты с газами 424

10.1. Приборы для получения газов 424
10.2. Приборы для реакций газов с твердыми веществами 436
10.3. Очистка и осушка газов 438
10.4. Измерение давления газа 446
10.5. Измерение давления пара вещества 460
10.6. Регулирование давления 464
10.7. Измерение расхода газа 470
10.8. Получение вакуума и избыточного давления 476
10.9. Ловушки дли конденсации газов 491
10.10. Хранение газов 493
10.11. Измерение плотности и объема газов 501
10.12. Определение влажности газов 506
Рекомендуемая литература 510

Глава 11

Электрохимические исследования и синтезы 511

11.1. Основные понятия и определения 511
11.2. Химические источники тока и электроды 512

11.3. Измерения водородного показателя ... 518
11.4. Электролиз ... 522
11.5. Электрический разряд в газах ... 529
11.6. Электродиализ ... 532
Рекомендуемая литература ... 534

Глава 12

Работа при повышенном давлении ... 534
12.1. Запаянные ампулы ... 535
12.2. Автоклавы ... 538
12.3. Компрессоры ... 543
Рекомендуемая литература ... 545

Глава 13

Работа с малыми количествами веществ ... 545
13.1. Микрососуды, микропипетки и пластинки ... 546
13.2. Градуированные микропипетки, микробюретки и микромерные колбы ... 548
13.3. Нагревание ... 553
13.4. Перемешивание и измельчение ... 554
13.5. Растворение, выпаривание и высушивание ... 556
13.6. Фильтрование ... 558
13.7. Перегонка и возгонка ... 564
13.8. Экстракция ... 570
13.9. Определение температур плавления и кипения ... 573
13.10. Определение плотности ... 575
Рекомендуемая литература ... 577

Глава 14

Лабораторная фотохимическая техника ... 578
14.1. Источники света ... 578
14.2. Жидкостные, стеклянные и интерференционные светофильтры ... 584
14.3. Фотохимические реакторы ... 587
Рекомендуемая литература ... 591

Предметный указатель ... 592

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прежде чем приступить к любому химическому эксперименту, необходимо приобрести навыки работы с лабораторным оборудованием и овладеть техникой эксперимента.

Химики столетиями совершенствовали приемы работы с веществом, изобретали различную химическую посуду и приспособления к ней для осуществления той или иной операции. Одни приемы работ вошли в классику проведения химического эксперимента, другие имеют историческое значение. В результате многолетней работы химиков накоплен огромный опыт в выполнении различных синтезов в лабораторных условиях, в исследовании веществ и их смесей.

Часть этого опыта преподаватели передают студентам и школьникам, ученые старшего поколения – своим младшим коллегам в процессе общения и совместно проводимых исследований. Предлагаемая книга поможет тем и другим в поиске наиболее эффективного аппаратурного осуществления намеченного эксперимента.

В пособии рассмотрены распространенные и многократно опробованные простейшие приборы из стекла и полимерных материалов и, если последних в лаборатории нет или они не отвечают условиям предстоящей работы, то студент-химик, аспирант или преподаватель могут создать их сами или заказать стеклодуву и мастерам механического цеха, используя схемы приборов из этой книги.

Книга избавляет экспериментатора от трудоемкого и подчас напрасного поиска в обширной литературе описания необходимого ему прибора. Поэтому в ней для большей наглядности приведено много рисунков и схем.

В предлагаемом учебном пособии нет описания приборов для рентгеновской кристаллографии, калориметрии, спектроскопии, фотоэлектронных устройств и др. Им посвящены специальные монографии. По той же причине в пособии не приведены специальные приборы для узкопрофессиональных исследований, методы и техника глубокой очистки веществ.

В начале глав, посвященных описанию приборов, рекомендуемых для определения тех или иных физических величин (температуры, давления, плотности, объема, массы и др.), приведено краткое определение этих величин и их единиц измерения (обычно в системе СИ).

При характеристике прибора, там, где, возможно, указаны погрешности измерения физической величины и способы их уменьшения.

Все главы и разделы книги взаимно связаны и сопровождаются многочисленными отсылками на другие разделы и рисунки, позволяющие быстро найти необходимый материал.

В конце каждой главы в списках рекомендуемой литературы указаны монографии и статьи обзорного характера, в которых читатель найдет ссылки на оригинальные работы.

При написании книги автор использовал многолетний опыт работы в ЦЗЛ химического завода, в отраслевом институте химических реактивов (ВНИИ ИРЕА) и на кафедре неорганической химии академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова.

Автор выражает глубокую признательность рецензентам проф. С. И. Дракину и проф. Г. М. Курдюмову, сделавшим много ценных замечаний.

Автор

Глава 1

МАТЕРИАЛЫ И ПРИСПОСОБЛЕНИЯ В ТЕХНИКЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения любого химического эксперимента необходима стандартная химическая посуда, а также соединительные и запирающие узлы – шланги, пробки, шлифы, для создания нужной герметичности – качественные смазки и замазки. Монтаж самой малой установки невозможен без крепежных приспособлений и стендов.

Почти всегда необходимы фильтры и теплоизолирующие материалы, чистая вода, реже чистая ртуть. Выбирая стеклянную или полимерную посуду, необходимо знать ее термическую и химическую устойчивость.

Ассортимент конструкционных и вспомогательных материалов, используемых в химических лабораториях, достаточно широк и с каждым годом увеличивается. Дать всем известным материалам исчерпывающую характеристику в объеме одной главы невозможно. Экспериментаторам следует чаще обращаться к проспектам и каталогам различных фирм.

1.1. Стекло

Большая часть химической посуды и приборов изготавливается из стекла. Твердость и гладкость поверхности облегчает мытье стеклянной посуды, а прозрачность дает экспериментаторам возможность следить за ходом химических реакций и физических процессов.

Стекло хорошо переносит нагрузку на сжатие, хуже – на изгиб, но плохо сопротивляется ударным воздействиям. Ниже приведены характеристики некоторых наиболее употребляемых сортов лабораторного стекла.

Кварцевое стекло состоит из диоксида кремния SiO_2 и является самым термостойким стеклом: коэффициент его линейного расширения в пределах 0–1000 °С составляет всего $6 \cdot 10^{-7}$. Поэтому раскаленное кварцевое стекло, опущенное в холодную воду, не растрескивается.

Температура размягчения кварцевого стекла, при которой достигается динамическая вязкость 10^7 пуаз (10^6 Па·с) равна 1250 °С. При отсутствии значительных перепадов давления кварцевые изделия можно применять до этой температуры. Полное же плавление кварцевого стекла, когда из него можно изготавливать изделия, наступает при 1500–1600 °С.

Известно два сорта кварцевого стекла: прозрачный кварц и молочно-матовый. Мутность последнего вызвана обилием мельчайших пузырьков воздуха, которые при плавке стекла не могут быть удалены из-за высокой вязкости расплава. Изделия из мутного кварцевого стекла обладают почти такими же свойствами, как и изделия из прозрачного кварца, за исключением оптических свойств и большей газовой проницаемости.

Поверхность кварцевого стекла обладает незначительной адсорбционной способностью к различным газам и влаге, но имеет наибольшую газопроницаемость среди всех стекол при повышенной температуре. Например, через кварцевую трубку со стенками толщиной в 1 мм и поверхностью 100 см^2 при 750 °С за один час проникает 0,1 см^3 H_2, если перепад давлений составляет 1 атм (0,1 МПа).

Кварцевое стекло следует тщательно предохранять от всяких загрязнений, даже таких как жирные следы от рук. Перед нагреванием кварцевого стекла имеющиеся на нем непрозрачные пятна снимают при помощи разбавленной фтороводородной кислоты, а жировые – этанолом или ацетоном.

Поверхностные загрязнения могут вызвать расстекловывание, т.е. переход из метастабильного стеклообразного состояния в кристаллическое. Этот процесс, однажды начавшись, приводит к быстрому механическому разрушению изделия. Расстекловывание кварцевого стекла делает его непригодным для нагревания в течение длительного времени при температуре выше 1100 °С.

Кварцевое стекло устойчиво в среде всех кислот, кроме HF и H_3PO_4. На него не действуют до 1200 °С Cl_2 и HCl, до 250 °С сухой F_2. Нейтральные водные растворы NaF и $H_2[SiF_6]$ разрушают кварцевое стекло при нагревании. Оно *совершенно непригодно* для работ с водными растворами и расплавами гидроксидов щелочных металлов.

Даже кратковременный контакт с кварцевым стеклом большинства расплавов хлоридов металлов, расплавов щелочных металлов, магния и алюминия делают невозможным дальнейшее использование кварцевых изделий. При высокой температуре кварц ведет себя как сильная кислота и взаимодействует не только с основаниями, но и оксидами металлов.

Кварцевое стекло при высокой температуре сохраняет свои электроизоляционные свойства. Его удельное электрическое сопротивление при 1000 °С равно 10^6 Ом·см.

Стекло марки "викор" обладает многими свойствами кварцевого стекла, так как содержит около 96% SiO_2. Такое стекло получают из боросиликатного стекла путем его обработки хлороводородной кислотой при нагревании, извлекающей бораты щелочных металлов. Остающийся тонкопористый материал подвергают затем спеканию.

Из этого стекла многие фирмы готовят химическую посуду, конические и шаровые шлифы (см. разд. 2.5).

Стекло марки "пирекс" является боросиликатным стеклом с содержанием не менее 80% SiO_2, 12–13% B_2O_3, 3–4% Na_2O и 1–2% Al_2O_3. Оно известно под разными названиями: корнинг (США), дюран 50, иенское стекло G20 (Германия), гизиль, монекс (Англия), ТС (Россия), совирель (Франция), симакс (Чехия).

Температура размягчения стекла пирекс до динамической вязкости в 10^{11} пуаз (10^{10} Па·с) составляет 580–590 °С. Тем не менее стекло пригодно для работ при температурах до 800 °С, но без избыточного давления. При использовании вакуума температуру изделий из стекла пирекс не следует поднимать выше 650 °С. В отличие от кварцевого стекло пирекс до 600 °С практически непроницаемо для H_2, He, O_2 и N_2. Фтороводородная и нагретая фосфорная кислоты, так же как и водные растворы (даже 5%-ные) KOH и NaOH, а тем более их расплавы, разрушают стекло пирекс.

Лабораторное стекло фирмы России выпускают нескольких марок: Л-50 (ТХС-2), № 29 (ХС-2), Л-80 (ХС-3), АМК (ХС-3). В соответствии с ГОСТ 21400–75 эти марки означают: ТХС-2 – термически и химически стойкое 2-го класса, ХС-2 и ХС-3 – химически стойкое 2-го и 3-го классов. Состав этих стекол приведен в табл. 1.

Таблица 1. **Химический состав лабораторных стекол, выпускаемых фирмами России**

Марка	Состав, %							
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	BaO	Na_2O	K_2O	MgO
ТХС-1	72,4	8,4	3,6	2,0	4,5	5,1	1,8	–
ТХС-2 Л-50	74,5	6,6	5,5	0,7	4,5	4,2	4,0	–
ХС-3 Л-80	71,5	2,0	2,5	6,5	–	14,5	0,5	2,5
ХС-2 № 29	68,8	–	3,7	7,5	3,5	10,0	3,0	3,5
ХС-3 АМК	71,5	–	1,3	7,2	4,5	14,5	1,0	3,0
ХС-3 АМ	72,0	–	1,5	10,0	–	14,0	–	2,5

Температура размягчения стекла марок, указанных в табл. 1, до вязкости 10^{11} пуаз (10^{10} Па·с) составляет 540–640 °C. Зная состав стекла, можно прогнозировать появление определенных примесей в растворах, хранящихся или перерабатываемых в сосудах из этого стекла.

При воздействии воды и водных растворов солей на стекло в результате растворения и гидролиза силикатов щелочных металлов на поверхности стекла образуется защитная пленка из SiO_2. Такая пленка достаточно устойчива в нейтральных и кислых растворах (кроме HF), но разрушается в щелочных из-за реакций

$$SiO_2 + 4KOH = K_4SiO_4 + 2H_2O;$$

$$H_4SiO_4 + 4KOH = K_4SiO_4 + 4H_2O,$$

переводящих в раствор орто- и полисиликаты щелочных и других металлов, входящих в состав стекла.

Химическую устойчивость лабораторной посуды, изготовленной из стекла марок ХС-2 и ХС-3, можно повысить в 5–6 раз путем обработки внутренней ее поверхности разбавленным водным раствором серной или хлороводородной кислот с последующей выдержкой посуды в этих кислотах в течение 10–20 ч.

Для защиты стекла от воздействия щелочной среды рекомендуют создавать на поверхности стеклянного сосуда специальную пленку, обрабатывая изделие сначала серной кислотой (1:1), а затем, после промывки – расплавленным парафином или стеарином, при 200–300 °C.

Стеклянная химическая посуда может неожиданно растрескиваться без видимой причины. Часто это происходит из-за появления на ее поверхности незначительных царапин, образующихся при механической очистке посуды песком, углем, металлической щеткой и другими твердыми предметами. Царапины могут появиться и тогда, когда посуду ставят на кирпичи, керамические плитки с неровной поверхностью. Поэтому не следует использовать для нагревания стеклянных сосудов песочные бани, как это рекомендуют в некоторых устаревших руководствах.

При закреплении стеклянных изделий в штативах часто недооценивают давления различных лапок и держателей при затягивании винта. Стеклянные предметы следует закреплять в зажимах, снабженных прокладками из эластичных материалов.

Простейшие работы со стеклом. Каждый химик-экспериментатор должен уметь проводить простейшие стеклодувные операции: резать стеклянные трубки и палочки, сгибать и оплавлять, спаивать и заплавлять трубки, вытягивать капилляры.

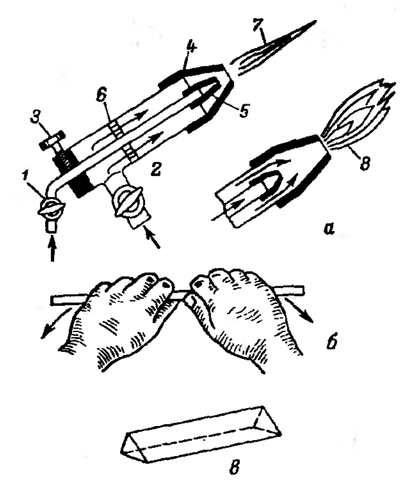


Рис. 1. Устройство газовой горелки (*а*), разламывание надрезанной стеклянной трубки (*б*) и металлическая призма (*в*)

Приемы и тонкости работы стеклодува–профессионала трудно поддаются описанию. Поэтому в дополнение к описанным ниже приемам неплохо посмотреть на работу стеклодува, если имеется такая возможность.

Для выполнения стеклодувных работ следует иметь в лаборатории газовую горелку с насадками (см. разд. 6.2) и паяльную горелку (рис. 1, *а*) с воздуходувкой.

Регулируя кранами *1* и *2* подачу воздуха и газа и передвигая внутреннюю трубку с соплом *5*, после ослабления винта *3*, можно легко перейти от небольшого спокойного острого пламени *7* к большому шумящему пламени *8*, и наоборот. Сетка *6* не дает прорваться пламени внутрь горелки.

Для получения острого небольшого пламени внутреннюю трубку подвигают ближе к выходному отверстию колпака *4* и усиливают подачу воздуха. Удаляя сопло *5* от выходного отверстия, можно получить сильно шумящее широкое высокотемпературное пламя *8*.

При зажигании паяльной горелки прежде всего открывают газовый кран, зажигают газ и уже после этого включают подачу воздуха.

Если нет лабораторной воздуходувки, то вместо нее применяют бытовой пылесос, вставляя в его выходное отверстие резиновую пробку со стеклянной трубкой и резиновым шлангом. Около воздушного крана *1* помещают тройник с надетым на него отрезком резиновой трубки, зажатой винтовым зажимом (см. рис. 37). Это позволит выпускать излишек воздуха при работе с малым дутьем.

Если в лаборатории есть сеть сжатого воздуха, то необходимость в воздуходувках, естественно, отпадает.

Разрезание стеклянных трубок. Чтобы разрезать стеклянную трубку диаметром не более 12 мм, сначала в избранном месте делают надрез или царапину алмазом, стеклорезом или ребром трехгранного напильника. Надрезать трубку по всему периметру нет необходимости, достаточно одной четверти окружности.

Многократное надпиливание нецелесообразно, так как оно только ослабляет действие первого надреза. Затем берут трубку обеими руками так, как указано на рисунке 1, *б*. Энергичное сгибание трубки в сторону, противоположную надрезу, и одновременное ее растягивание вызывают разлом трубки по окружности. Рекомендуют предварительно смачивать место надреза водой или водным раствором мыла. В этом случае стекло легче обламывается, а края разлома получаются более гладкими. Если для нанесения царапины применяют напильник, то трубку в месте надреза надо не пилить, а сделать только царапину.

Для разрезания трубок диаметром более 15 мм наносят царапину по всей окружности трубки, а затем накаленной докрасна железной проволокой толщиной около 3 мм и согнутой в виде полуокружности обводят трубку вдоль царапины. При этом почти всегда под царапиной образуется глубокая трещина, и трубка легко ломается. Если трещина не образуется, то трубку, сняв с проволоки, быстро охлаждают, сильно подув на нагретую часть или направив на нее струю воздуха. Более удобно железную проволоку закрепить в штативе, раскалить, а затем, положив на нее трубку с нанесенной царапиной, медленно вращать ее вдоль по надрезу. Через некоторое время трубка разламывается.

Иногда трубку диаметром 20–25 мм надрезают так же, как и трубки с диаметром менее 15 мм, но ломают не руками, а положив ее на край стола, причем надрез должен находиться сверху, а острая кромка стола – снизу. Одной рукой придерживают конец трубки, лежащей на столе, другой берут второй ее конец и, одновременно оттягивая и изгибая, ломают трубку.

Некоторые химики предпочитают другой прием разлома надрезанных трубок. Два асбестовых шнура одинаковой длины смачивают водой и обматывают ими трубку с двух сторон на одинаковом расстоянии (4–5 мм) от места кругового надреза, соблюдая параллельность между шнурами, иначе разрез получится неровным. Затем на место надреза направляют острое пламя 7 паяльной горелки (см. рис. 1, *а*) и трубку равномерно вращают в пламени до образования кольцевой трещины. Этим способом разрезают стеклянные трубки любого диаметра из стекла любой термостойкости.

Если в лаборатории есть алмазная пила, то она заменит все приведенные выше приспособления для резки стеклянных трубок.

Толстостенные капилляры и стеклянные палочки диаметром от 3 до 10 мм разрезают обычным способом на излом, если их длина превышает 50–100 мм. Чтобы отрезать от капилляра небольшую часть размером 10 мм и меньше, капилляр кладут на

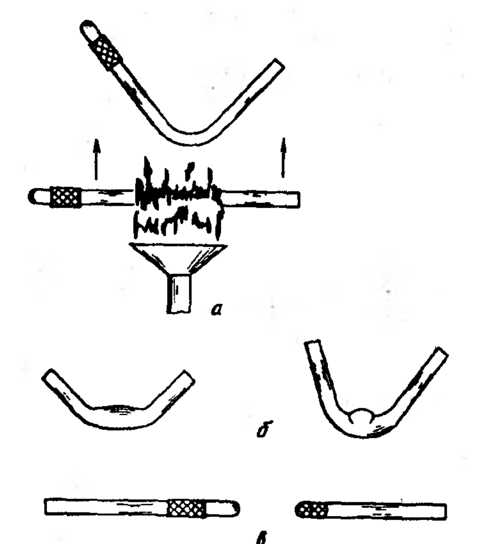


Рис. 2. Сгибание стеклянной трубки:
а – нагревание в пламени "ласточкин хвост"; *б* – неправильно согнутые трубки; *в* – способы закрытия одного конца трубки

одну из острых граней призмы (рис. 1, *в*) надрезом вверх так, чтобы грань находилась точно под надрезом. Затем, придерживая рукой длинную часть капилляра, резко ударяют ножом по той части, которую нужно отрезать. Капилляр откалывается точно по надрезу.

Отрезанные края трубки оплавляют в пламени горелки или осторожно зачищают напильником с мелкой насечкой. Однако удобнее сточить края шлифованием. Для этого применяют наждачный диск либо наждачный порошок. На толстую стеклянную пластину помещают порошок, смоченный водой, маслом или глицерином. Стачиваемую трубку в вертикальном положении водят круговыми движениями по пластине и одновременно осторожно прижимают к ней трубку. Для получения гладкой поверхности конец трубки дошлифовывают при помощи более тонкого наждачного порошка.

Сгибание трубок. Трубки диаметром до 30 мм сгибают на газовой горелке с широким плоским пламенем, для получения которого на газовую горелку (см. разд. 6.2) надевают насадку "ласточкин хвост" (рис. 2, *а*). Трубку нагревают в таком пламени по всей его ширине, вращая равномерно со скоростью примерно один оборот за 2 с. После размягчения трубку сгибают вне пламени кверху. Перед сгибанием трубку прекращают вращать в пламени и подогревают лишь нижнюю часть размягченного стекла. При этом некоторое количество стекла стечет вниз в подогреваемую зону – будущую внешнюю сторону изгиба. Этим самым увеличивают толщину стенок внешней стороны угла. Сгибать сильно размягченную трубку не рекомендуется, так как в месте сгиба образуется складка (рис. 2, *б*). Чтобы избежать неровностей в месте сгиба, один конец трубки перед нагреванием закрывают кусочком асбестовой ваты либо отрезком резиновой трубки со стеклянной палочкой (рис. 2, *в*). При сгибании в открытый конец трубки вдувают не слишком сильно

воздух. Вмятины с внутренней стороны угла устраняют, вторично разогревая в пламени внутреннюю часть трубки, поддувая и выравнивая ее, при этом не следует размягчать внешнюю сторону угла.

Для изготовления U-образных трубок диаметром до 20 мм трубку нагревают мягким широким пламенем, постоянно вращая и сдавливая по длине стекло несколько больше, чем при сгибании под углом. Получив утолщенные стенки, прекращают вращение и, согнув немного трубку под тупым углом, подогревают нижнюю часть утолщенного стекла. Затем трубку выводят из пламени и сгибают до получения U-образной формы, держа подогретой частью вниз. После сгибания сразу же раздувают размягченную часть до диаметра, равного диаметру исходной трубки. Если внутренняя часть U-образной трубки получилась не совсем ровной, то выравнивают ее на узком пламени горелки, поддувая и осаживая.

В процессе работы место сгиба иногда начинает мутнеть (расстекловывание). Тогда в пламя горелки вносят кусок асбестовой ваты, надетый на железную проволоку и пропитанный концентрированным водным раствором хлорида натрия. Пламя приобретает ярко-желтый цвет и поток пара NaCl, попав на мутнеющую часть трубки, образует на ее поверхности легкоплавкое стекло, прекращающее расстекловывание. Поэтому стакан с водным раствором хлорида натрия и кусок асбестовой ваты на проволоке всегда должны быть под рукой.

Согнутую еще горячую трубку нужно закоптить в светящемся пламени горелки и положить на асбестовый картон, защитив ее от сквозняка.

Оттягивание трубок и получение капилляров проводят нагреванием трубки в желаемом месте при непрерывном ее вращении до размягчения. Если нужно получить капилляр, то трубку вынимают из пламени и не спеша растягивают обеими руками. В зависимости от степени размягчения и скорости растягивания получают капилляры с разными толщиной стенки и диаметром. Чем длиннее нагретая часть трубки, тем более острый конус получается при растягивании и, наоборот, для крутой перетяжки трубки ее следует нагревать на остром пламени горелки (см. рис. 1, *а*). Когда трубка остынет, ее обрезают в нужном месте и оплавляют. Впервые работающим со стеклом рекомендуется при растяжении трубки держать ее вертикально, тогда не будет опасности, что капилляр изогнется.

Запаивание конца трубки. Для запаивания сначала оттягивают конец трубки и отрезают полученный капилляр *1* (рис. 3, *а*). Затем вновь нагревают полученный конец трубки острым пла-

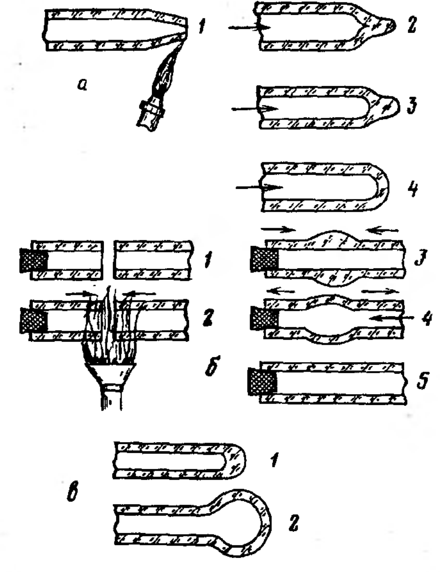


Рис. 3. Запаивание конца трубки (*а*), соединение трубок (*б*) и выдувание шарика (*в*)

менем горелки, вращая трубку, и не вынимая ее из пламени, оплавляют конус трубки возможно ближе к его концу (позиция *2*). После этого конец трубки нагревают в шумящем пламени (см. рис. 1, *а*) и для устранения утолщения на ее конце осторожно, только при помощи щек, вдувают в трубку воздух пока не получится правильный округлый конец (позиция *3* и *4* на рис. 3, *а*). Вдувать воздух надо в тот момент, когда стекло еще достаточно мягко и поддается раздуванию. Если запаянный конец не раздут, а остается утолщение (позиция *3*), он может лопнуть при остывании или потом через некоторое время.

Соединение трубок. Спаивать можно лишь трубки близкого химического состава, обладающие приблизительно одинаковым коэффициентом объемного расширения и одинаковой температурой размягчения. В противном случае трубки хорошо спаять не удается или при охлаждении они снова распадаются в месте спайки. Все стеклянные трубки перед спаиванием должны быть тщательно вымыты и просушены. Загрязненные торцы трубок следует отрезать.

Для соединения две трубки одного диаметра с ровно обрезанными концами оплавляют в пламени горелки одновременно (позиция *2*, рис. 3, *б*). Второй конец трубки, которую держат в левой руке, должен быть закрыт пробкой или асбестовым тампоном. Как только концы трубок после размягчения начнут суживаться, их удаляют из пламени, осторожно соединяют так, чтобы они составляли прямую линию и прижимают друг к другу. Затем место спая нагревают на остром пламени и набирают стекломассу (утолщают стенку) (позиция *3*), после чего место соединения немного раздувают на 3–5 мм больше диаметра исходных трубок (позиция *4*). Эту операцию проводят для того, чтобы выровнять, насколько это возможно, толщину стенок.

Выпуклый участок нагревают в более широком пламени и осторожно вытягивают так, чтобы диаметр в месте спая соответствовал диаметру остальной части трубок (позиция *5*).

Если в продолжение всего времени спайки видна граница между двумя трубками, это почти всегда указывает на разнородность спаиваемых стекол. Такой спай будет непрочным.

Для соединения трубок различного диаметра более широкую трубку оттягивают до диаметра, равного диаметру узкой трубки. Оттянутый конец в нужном месте обрезают, после чего сплавление осуществляют так же, как и в случае трубок с одинаковым диаметром.

Выдувание шарика. Для выдувания шарика на конце трубки ее прежде всего оттягивают и запаивают так, как это было описано выше. Затем запаянный конец трубки при непрерывном вращении нагревают в широком пламени горелки, охватывая им 25–30 мм длины трубки. По мере размягчения стекло начинает стягиваться и утолщаться (позиция *1*, рис. 3, *в*). Чем больше стекла соберется в конце трубки, тем больший по размеру и более толстостенный шарик можно будет выдуть. Однако при этом нужно следить, чтобы стенки трубки не спаялись, так как тогда выдуть шарик уже не удастся. Когда на конце трубки соберется достаточное количество стекла, ее вынимают из пламени и, взяв противоположный конец в рот, вдувают в трубку воздух, продолжая ее вращать, пока не получится шарик нужных размеров (позиция *2*). Вначале дуют очень осторожно, при помощи щек, отдельными короткими толчками, а затем, когда стекло начнет остывать, сильнее, с помощью легких. Если сразу подуть сильно, то шарик получится тонкостенным, лопающимся от прикосновения.

Чтобы шарик получился не однобокий, необходимо очень равномерно вращать трубку в пламени. Правильность формы обеспечивает поворот шарика во время раздувания то в одну, то в другую сторону. Дело в том, что в нижней части шарика вне пламени стекло остывает быстрее, поскольку оно находится в непосредственном соприкосновении с холодным воздухом, в верхней части – немного медленнее, так как ее омывает поднимающийся кверху уже согревшийся о стекло воздух.

1.2. Керамика, керметы, графит и асбест

Керамика (от греч. *keramos* – глина) – неметаллические материалы и изделия, получаемые спеканием глин и порошков оксидов металлов. В зависимости от химического состава различают оксидную, карбидную, нитридную и другую керамики.

В лабораториях обычного типа чаще всего применяют изделия из оксидной алюмосиликатной керамики на основе смеси SiO_2 и Al_2O_3 (фарфор, шамот, динас, диабаз) и керамику на основе Al_2O_3 (корунд), ZrO_2, MgO и BeO.

Фарфор – белый керамический материал, просвечивающий в тонком слое и обладающий характерным звучанием при ударе. Отличается водо- и газонепроницаемостью, механической прочностью. Термостойкость неглазурованного фарфора составляет 1400–1500 °С. Глазурованный фарфор менее термостоек. Вследствие легкоплавкости глазури его можно применять лишь до 1200 °С. При продолжительном нагревании такого фарфора уже при температуре около 1000 °С глазурь расстекловывается и отслаивается.

Фарфор химически устойчив к действию большинства кислот и кислых расплавов, кроме HF и H_3PO_4. Хлороводород разъедает фарфор при 800 °С, а выше 1000 °С фарфор разрушается от воздействия хлора. При одновременном присутствии в этих газах углеродсодержащих веществ действие HCl и Cl_2 проявляется при более низких температурах. Фарфор постепенно разрушается также и при контакте с расплавами гидроксидов щелочных металлов, кальция и бария или их концентрированными водными растворами.

В состав фарфора входят: SiO_2 (75%), Al_2O_3 (19–21%), K_2O (3–4%). Зегеровский фарфор состоит из 45% SiO_2, 30% полевого шпата и 25% глины.

Зегер Герман Август (1839–1893) – немецкий химик-технолог, научный руководитель фарфоровой фабрики в Берлине.

Фарфор применяют для изготовления тиглей, лодочек, чашек, ступок, шпателей, стаканов и других изделий. Тонкостенные фарфоровые тигли можно вносить прямо в пламя газовой горелки, а затем охлаждать до комнатной температуры. Толстостенные стаканы и чашки следует нагревать с осторожностью, их нельзя греть на открытом пламени, а следует применять сетки с асбестовой накладкой (см. раздел 1.10).

Шамот – керамический материал серовато-коричневого цвета, термостойкий до 1300–1400 °С. Если к шамоту добавить кварцевый песок, получается кварцевый шамот, выдерживающий температуру до 1500 °С. Шамот менее химически устойчив, чем фарфор, и более газопроницаемый.

Шамот содержит 50–54% SiO_2 и 42–45% Al_2O_3. Из шамота готовят муфели электропечей, тигли и кирпичи для газовых печей.

Динас – серовато-коричневый керамический материал, размягчающийся при 1350 °С и плавящийся выше 1650 °С. Изделия из динаса ниже 600 °С не переносят резких колебаний темпера-

тур. Динас менее газопроницаем, чем шамот. Кислоты, кроме HF, на динас не действуют. Динас состоит на 95% из SiO_2 и содержит еще 2–4% CaO. Главное достоинство изделий из динаса – сохранение формы без какой-либо усадки до самого момента плавления.

Диабаз – материал серо-черного цвета с синеватым отливом, отличающийся твердостью и химической устойчивостью. Температура начала размягчения диабаза равна 1000 °C, а твердость по шкале Мооса – 7,8. Изделия из диабаза устойчивы к действию почти всех агрессивных сред, кроме HF, $H_2[SiF_6]$ и расплавов гидроксидов щелочных металлов.

Получают диабаз расплавлением диабазовой или базальтовой горной породы при температуре 1400–1500 °C.

Из диабаза готовят чаши, тигли, лодочки и трубки путем отливки его расплава в металлические формы.

Корунд (алунд) – прозрачный твердый огнеупорный материал с температурой плавления 2044 °C. Температура начала деформации изделий из корунда под нагрузкой 0,2 МПа составляет около 1900 °C. Твердость по шкале Мооса равна 9. Корунд отличается исключительно высокой химической стойкостью. Посуда из корунда до 1700 °C не поддается воздействию всех газов, кроме фтора, который начинает разрушать корунд выше 500 °C. Изделия из корунда неприменимы только для работ с фторсодержащими расплавами, расплавами гидроксидов, карбонатов, нитратов и гидросульфатов щелочных металлов, с которыми он начинает взаимодействовать при 1000 °C. При более высокой температуре корунд реагирует с SiO_2 с образованием алюмосиликатов.

Состоит корунд из Al_2O_3 с примесью до 5% SiO_2. Корунд без примеси SiO_2 носит название *микролита*, а прозрачные изделия из него – *поликора*.

Керамика из диоксида циркония – белая или серая сплавленная масса, обладающая очень высокой прочностью, сохраняющейся до 1300–1500 °C. Температура начала деформации изделий из этой керамики под нагрузкой составляет 2300–2400 °C. Теплопроводность ее значительно ниже, чем теплопроводность всех других керамических материалов из оксидов металлов, что позволяет использовать такую керамику в качестве высокотемпературной теплоизоляции (см. разд. 6.12). Резкие колебания температур керамика не выдерживает. Она обладает высокой химической стойкостью в средах, содержащих вещества кислого и основного характера. В частности, керамика не разрушается под действием концентрированной фтороводородной, хлороводородной, азотной и фосфорной кислот до температуры 120 °C.

Тигли из ZrO_2 выдерживают воздействие расплавов K, Na, Sb, Bi и Pb до температур 700 °C; Mg и Al – до температур 1000 °C, а Si, Fe, Ni, Co, Pt, Ti и Pd – до температур 1600 °C.

Керамика, кроме ZrO_2, содержит стабилизирующие добавки CaO или Y_2O_3, предотвращающие фазовое превращение ZrO_2 при 1000–1200 °C, которое сопровождается сначала сжатием изделия, а затем его расширением при охлаждении.

Периклазовая керамика – серая тугоплавкая твердая масса с температурой плавления, достигающей 2800 °C. Однако из-за способности керамики взаимодействовать с водяным паром и повышенной летучести в вакууме, из-за высокого значения коэффициента линейного расширения и сравнительно небольшой теплопроводности практическое применение периклазовой керамики ограничено в атмосферных условиях областью температур 2000–2200 °C, а в восстановительной среде и в вакууме температурой не выше 1700 °C.

Периклазовая керамика состоит из кристаллического оксида магния. Она хорошо выдерживает действие органических кислот и кислотообразующих газов, в частности SO_2, NO_2 и H_2S, почти не взаимодействует с щелочными средами и водой, не подвергается разрушению неорганическими кислотами.

В тиглях и лодочках из периклазовой керамики можно без внесения загрязнений плавить металлы, не восстанавливающие MgO, например Sn, Cu, Zn, Y, Er, Gd и др. Такой керамикой футеруют высокотемпературные печи, работающие при температурах до 2000 °C на воздухе и даже в парах щелочных металлов.

Периклазовую керамику можно приготовить самостоятельно. Для этого смешивают MgO с водой и подходящим органическим связующим (декстрин, растительное масло, крахмал, поливинилиловый спирт и др.). Полученную массу формуют под давлением 0,4 МПа (4 атм, см. разд. 12.3), сушат и обжигают при 1500–1700 °C в тигельных или муфельных печах (см. разд. 6.6). Массе, замешанной только на воде, дают выстояться в течение 5–7 дней во влажной атмосфере до полного образования $Mg(OH)_2$ и только после этого сушат и обжигают.

Аналогичным образом получают керамику из Al_2O_3 и ZrO_2.

Сверхогнеупорная керамика имеет температуру плавления не ниже 3000 °C. Ее ассортимент весьма ограничен. К ней относят (в скобках указана температура плавления в °C): смесь HfC_x с TaC_x в соотношении 1:4 по массе (4215), HfC_x (3900), TaC_x (3800), HfN_x (3600), ZrC_x (3530), NbC_x (3500), HfB_2 (3250), TaN_x (3240), ThO_2 (3200), TiC_x (3140), TaB_2 (3100), ZrB_2 (3040), боразон BN (3000). Из этого перечня только пять материалов (ZrC_x, TiC_x, BN, TaC_x и HfC_x + TaC_x) считают перспективными для более или менее широкого применения в лабораторной практи-

ке. Все сверхогнеупоры нельзя длительное время применять в окислительной среде.

Керметы – высокопрочная и тугоплавкая керамика, содержащая включения различных металлов (W, Mo, Ni, Al, Cu, Co, Ta, Ti и др.). К керметам относят также твердые сплавы на основе Co и Ni, карбидов W, Ti, Ta и Mo. В зависимости от состава термическая устойчивость керметов колеблется от 1400 до 2000 °С, а твердость по шкале Мооса от 7 до 9 единиц. Керметам свойственна и высокая химическая инертность, определяющаяся природой керамики и легирующего металла.

Графит – вещество черного цвета с металлическим блеском, аллотропная модификация углерода, наиболее устойчивая в обычных условиях. Графит характеризуется высокой пористостью и химически инертен. При 400 °С он начинает окисляться кислородом воздуха и взаимодействовать с оксидами азота, а с галогенами образовывать соединения включения.

В химической практике используют изделия из стеклоуглерода и пирографита.

Стеклографит – очень твердое вещество черного цвета с металлическим блеском, термически устойчивое до температуры 3000 °С. Этот вид графита практически не реагирует с фтороводородной, азотной и серной кислотами и их смесями, с бромом и фтором, с расплавами многих металлов, фторидов, сульфидов и теллуридов. Даже при температуре 1500 °С стеклоуглерод стоек в парах мышьяка и сурьмы. При температуре до 400 °С подвергается окислению в незначительной степени.

Стеклоуглерод обладает малой газопроницаемостью и с трудом поддается механической обработке, выдерживает значительные колебания температур.

Изделия из стеклоуглерода (тигли, лодочки, чашки) используют для работ с особо чистыми веществами. К сожалению, технологические особенности производства стеклоуглерода и его высокая твердость ограничивают размеры изделий, особенно толщину их стенок. Получают стеклоуглерод путем специальной графитизации целлюлозы при 2500–3000 °С.

Пирографит – плотное черное вещество, напоминающее во многом стеклоуглерод. Пирографит не взаимодействует при температуре ниже 1400 °С с оксидами кремния, циркония, бериллия, алюминия и магния. Ниже 300 °С он устойчив к действию расплавов щелочных и щелочноземельных металлов, свинца, висмута, олова и галлия. На него не действуют при температуре ниже 600 °С расплавы алюминия и цинка.

При температурах, не превышающих 1500 °С, в изделиях из пирографита можно проводить в инертной среде работы с нитридами, силицидами и боридами металлов.

Асбест – огнестойкий природный минерал из группы гидросиликатов волокнистого строения, обладающий способностью расщепляться на тонкие прочные волокна.

Асбест – это групповое название двух основных гидросиликатов: *серпентина* и *амфибола*, разновидностью которого является антофиллит. Амфиболы – ленточные гидросиликаты примерного состава $(Ca, Mg)_7(OH)_2(Si_4O_{11})_2$. *Антофиллиту* отвечает формула $(Mg, Fe)_7(OH)_2(Si_4O_{11})_2$. Серпентин имет желтовато-зеленый цвет до темно-зеленого и содержит в катионной части только магний $Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})$. Термическая устойчивость асбеста зависит от состава образующего его минерала. Так, серпентиновый асбест при температуре выше 400 °С теряет почти всю химически связанную воду, что понижает механическую прочность на 35%, выше 700 °С разрушается вся структура минерала, а при температуре 1550 °С наступает его плавление. Антофилитовый асбест не изменяется при нагревании до 900 °С. Среди различных видов асбеста наиболее кислотоустойчивый амфиболовый асбест. На него не действуют разбавленные водные растворы кислот, кроме фтороводородной, не изменяется он и в шелочной среде.

Из-за образования легкоплавких веществ при взаимодействии асбеста с алюмосиликатами он непригоден для внутренней теплоизоляции (см. разд. 6.12) печей, муфель или тигель которых изготовлены из шамота (см. выше). Если же футеровка печи выполнена из MgO, то асбест выдерживает нагрев до 1300–1400 °С.

Асбест применяют в виде ваты, бумаги, картона, ткани. Из него производят асбестопластики, химически и термически стойкие материалы, в которых связующим являются фенолоформальдегидные смолы, пропилен, полиэтилен и кремнийорганические полимеры.

Асбестовую вату следует всегда держать слегка увлажненной, чтобы избежать образования асбестовой пыли, которая вызывает тяжелую разновидность силикоза – асбестоз. Операции с асбестовой ватой необходимо проводить в вытяжных шкафах и в перчатках, защищая органы дыхания при помощи респираторов типа "лепесток".

1.3. Полимерные материалы

Ассортимент полимерных материалов, применяемых в химических лабораториях, увеличивается с каждым годом. В этом разделе приведены только наиболее известные полимеры, многократно испытанные в тех или иных экспериментах.

Фторопласт-4 (тефлон в США, полифлон в Японии, хостафлон в Германии, флюон в Англии) – политетрафторэти-

лен с повторяющейся формульной единицей ($-CF_2-CF_2)_n$, обладает высокой химической устойчивостью. На фторопласт-4 не действуют кипящие фтороводородная, серная, азотная, фосфорная кислоты и их различные смеси. Не изменяется он в расплавах KOH, NaOH и $K_2S_2O_7$. Полимер стоек в кипящих органических растворителях. Фтор, трифторид хлора, дифторид кислорода оказывают заметное действие на фторопласт-4 только при температуре выше 150 °С. Щелочные металлы и их оксиды при температуре выше 200 °С быстро разрушают полимер.

Изделия из фторопласта-4 применяют в интервале температур от –190 до +260 °С. Разложение полимера начинается при температуре выше 360 °С.

Фторопласт-4 физиологически безвреден, обладает низким коэффициентом трения, превосходными диэлектрическими свойствами, но низкой теплопроводностью. Он не сваривается и с трудом склеивается. Основные виды скрепления узлов фторопластовых установок и сосудов – фланцевые и резьбовые. Из этого полимера производят стаканы, чашки, трубки, шланги, сильфоны, пластины для фильтрования.

Фторопласт-3 (дайфлон в Японии, кель-F в США) – полихлортрифторэтилен с формульной единицей $(CF_2-CClF)_n$. Это прозрачный полимер, несколько уступающий фторопласту-4 по химической и термической устойчивости. Фторопласт-3 начинает разлагаться при температуре выше 200 °С. Сосуды из него можно охлаждать жидким азотом, не опасаясь растрескивания, они не теряют при этом своей газонепроницаемости.

Фторопласт-3 стоек к действию большинства кислот, растворителей и окисляющих реагентов, включая фтор. При нагревании полимер набухает в хлорсодержащих растворителях (CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 и др.), толуоле, диэтиловом эфире, с увеличением массы до 20%.

Из фторопласта-3 производят мерную посуду, колбы, чашки и различные узлы установок для получения особо чистых веществ.

Полиэтилен – молочно-прозрачный полимер с формульной единицей $(-CH_2-)_n$. Он известен двух видов: полиэтилен высокого давления (политен, луколен), устойчивый до 100 °С, и полиэтилен низкого давления (хостален), сохраняющий свою прочность до 120 °С. В сосудах из полиэтилена низкого давления можно кипятить воду, не опасаясь изменения их формы. Однако он не переносит охлаждения до низких температур и уже ниже –30 °С становится твердым, как стекло.

На полиэтилен обоих видов даже при температуре 100 °С не оказывают действия концентрированные галогеноводородные кислоты, кроме HF, H_3PO_4, 30%-й HNO_3 и 50%-го водного раствора KOH или NaOH. В концентрированной H_2SO_4 он устойчив при температуре ниже 40 °С, в ее среде полиэтилен лишь светлеет. В органических растворителях полиэтилен набухает. Среди всех полимерных материалов полиэтилен обладает наименьшей проницаемостью для водяных паров.

Из полиэтилена производят мерную посуду для работ с фтороводородной кислотой любой концентрации. Следует иметь в виду, что полиэтилен, полученный при низком давлении, содержит включения соединений металлов, попавших в полимер из катализатора. Зольность такого полиэтилена довольно высокая и колеблется от 0,4 до 2,0%.

Полиэтилен можно сваривать при нагревании горячим воздухом.

Полипропилен (моплен, новолен, профакс и др.) – полимер с формульной единицей $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$, устойчив к воздействию температур от –20 до +140 °С. По химической устойчивости полипропилен уступает только фторопластам. При температуре 20 °С на него не действуют водные растворы всех галогеноводородных кислот, фосфорная, хлорная (до 10%), азотная (до 50%) и серная (до 90%) кислоты. Он не разрушается в водных растворах гидроксидов калия и натрия, аммиака, пероксида водорода.

Ароматические, алифатические и хлорированные углеводороды вызывают при температурах 25–30 °С лишь небольшое набухание полимера. Органические кислоты и галогены абсорбируются полипропиленом и медленно диффундируют через него. Для полипропилена характерна высокая стойкость к многократным изгибам и истиранию.

Из полипропилена готовят высококачественную мерную посуду и многочисленные изделия лабораторного назначения, шланги и пробки.

Поливинилхлорид (винидур, саран, вестолит, хосталит, винол, сикрон, ниппеон, джеон и др.) – полимер с формульной единицей состава $(-CH_2-CHCl-)_n$. Он может быть и прозрачным, и окрашенным в светлый красно-коричневый цвет. Полимер применяют в температурном интервале от –20 до +60 °С; при более высокой температуре поливинилхлорид переходит в резинообразное состояние, а при температуре ниже –20 °С становится ломким. При нагревании до 110 °С и выше полимер разлагается с выделением HCl.

Поливинилхлорид устойчив к действию водных растворов солей, KOH и NaOH (до 50%), концентрированных водных растворов галогеноводородных кислот, этанола, метанола и алифа-

тических углеводородов. Все другие органические растворители вызывают набухание полимера.

Поливинилхлорид растворяется в циклогексаноне, диметилформамиде, ацетоне, ограниченно – в бензоле.

Полиметилметакрилат (органическое стекло, плексиглас, диакон и др.) – полимер с формульной единицей $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$. Он прозрачен, легко поддается механической обработке, свариванию и склеиванию. Органическое стекло более устойчиво к действию водных растворов оснований, чем силикатное стекло. При температуре ниже 90 °С на него не действуют разбавленные водные растворы кислот, кроме HCOOH и CH_3COOH. В концентрированных кислотах полимер набухает, а в полярных органических растворителях частично теряет свою массу и растрескивается в поверхностном слое (“серебрение” полимера).

Полиметилметакрилат растворяется в ацетоне, хлороформе, бензоле, дихлорэтане, тетрахлориде углерода. При температуре выше 120 °С полимер разрушается с изменением окраски до желто-красной.

Полиакрилаты – полиэфиры различных дикарбоновых кислот и двухатомных фенолов (марки Ф-1, Ф-16, Д-1 и др.). Они обладают достаточной термической устойчивостью (до 200–300 °С). Особенно устойчив к нагреванию полиакрилат Ф-16 (полифенолфталеиндифенилфталиддикарбонат) и полиакрилаты на основе гексафтордиана и бис-(4-оксифенил)флуорена, выдерживающие нагревание соответственно до 320 и 500 °С.

Полиакрилаты не взаимодействуют с водой и не растворяются в органических растворителях, кроме хлорированных углеводородов. Это перспективный конструкционный материал для изготовления химической посуды и других изделий.

1.4. Металлы

Металлы находят сравнительно ограниченное применение для изготовления химической посуды, если не считать сосудов, работающих под давлением (см. гл. 12). Исключение составляют изделия из платины и некоторых платиновых металлов, золота, серебра и никеля и отчасти из хромоникелевой стали.

Металлы привлекают внимание экспериментаторов тем, что они выдерживают резкие перепады температур, обладают высокой теплопроводностью и электропроводностью и могут быть использованы в широком температурном интервале и при повышенном давлении.

Платина – серебристо-белый пластичный металл, плавящийся при 1772 °С. Для изготовления посуды и приборов ее легируют иридием, повышающим механическую и химическую устойчивость металла. Платиновые изделия не взаимодействуют при 25 °С с галогеноводородными кислотами, серной, фосфорной и азотной кислотами.

Платина устойчива в атмосфере хлора до 260 °С, в атмосфере фтора до 480 °С, на нее не действуют полисерные кислоты до 400 °С, а ортофосфорная кислота – до 100 °С. Разрушается платина в среде селеновой кислоты, в хлороводородной кислоте, насыщенной хлором, в смеси азотной и хлороводородной кислот, в водных растворах полииодатов щелочных металлов и в жидких фторидах галогенов.

Платина реагирует при нагревании с белым фосфором, серой, кремнием, мышьяком, бором и углеродом. Она образует сплавы со свинцом и оловом. Особенно опасно плавить и прокаливать в платиновой посуде гидроксиды, нитраты, карбонаты, пероксиды, надпероксиды и озониды щелочных металлов. Нельзя допускать контакта с платиной SiO_2 в присутствии восстановителей (активированный уголь, газ пламени горелки и т.п.) и плавить в платиновых тиглях стекло выше 900 °С.

Следует избегать применения железных тигельных щипцов для захвата нагретых платиновых изделий. На щипцы надо всегда надевать платиновые наконечники. Раскаленную платиновую посуду ставят только на пластинки из фарфора.

Применяют платину для изготовления тиглей, лодочек, чашек, трубок шпателей, электродов, термопар и электронагревателей, широко используют в физико-химических приборах.

Серебро – мягкий белый металл, плавящийся при 962 °С. Для повышения механической и химической устойчивости его легируют никелем до 0,1%. Такой сплав незаменим при работе с расплавами гидроксидов и карбонатов щелочных металлов.

Галогеноводородные и серная кислоты при 25–30 °С на серебро не действуют, а азотная и нагретые концентрированные водные растворы фосфорной и серной кислот, а также водные растворы цианидов щелочных металлов в присутствии кислорода воздуха разрушают серебряные изделия.

Сероводород и сера уже при 40–50 °С превращают серебро в сульфид Ag_2S. Серебро взаимодействует с хлором, бромом и иодом даже при 25 °С, в присутствии влаги и света это взаимодействие ускоряется. Выше 600 °С серебро разрушается пероксидами и сульфатами щелочных металлов.

Из серебра производят тигли, лодочки, чашки, шпатели и проволоку.

Никель – серебристо-белый пластичный металл, плавящийся при 1455 °С. Выше 800 °С окисляется с поверхности кислородом

воздуха, медленно взаимодействует с разбавленными водными растворами хлороводородной и серной кислот, более энергично с разбавленным водным раствором азотной кислоты и галогенами. Концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют металл. Никель устойчив к действию фтора до 600 °С

Основное достоинство никеля – инертность к воздействию расплавов и концентрированных растворов щелочей. Поэтому из него готовят лодочки, чашки и тигли для работ в этих средах вместо более дорогих серебряных изделий.

Пайка металлов. Пайку металлических проводов между собой и с различными контактами и пайку термопар проводят чаще всего при помощи оловянного *припоя* – сплава олова (64%) со свинцом (36%). Хорошим припоем является также сплав олова (55%), свинца (41,4%) и сурьмы (3,6%).

При пайке используют преимущественно электрические паяльники разной мощности и с разной формой и толщиной медного стержня ("жала"). Вначале вылуживают острую поверхность медного стержня. Для этого очищенный напильником острый конец нагретого стержня опускают на несколько секунд во флюс, а затем проводят по куску припоя, который плавится и пристает к острию стержня. Аналогичным образом вылуживают спаиваемые поверхности.

В качестве *флюса* обычно применяют хлорид цинка $ZnCl_2$, получаемый взаимодействием цинка с хлороводородной кислотой до полной нейтрализации. Однако проще пользоваться флюсом, получающимся при смешивании 30 г хлорида цинка с 10 г хлорида аммония в 60 мл воды.

При спаивании тонких проволок в качестве флюса применяют раствор канифоли в этаноле или глицерине, а еще лучше – кашицу, приготовленную из карбамида (мочевины) и этанола. Используют также густую мазь под названием тиноль, состоящую из смеси мелких порошков олова (64%) и свинца (36%) и раствора канифоли в этаноле. Тинолем смазывают зачищенные спаиваемые места и нагревают паяльником, не доводя до горения примешанных к припою веществ.

Флюс предохраняет спаиваемые поверхности от окисления во время пайки и обеспечивает одновременно хорошую смачиваемость поверхности металла припоем.

Вылуженные поверхности металла соединяют и медленно проводят по ним сильно нагретым паяльником с припоем, пока не образуется спай.

После спаивания, не ожидая охлаждения, быстро отмывают нагретой водой место пайки для удаления остатков флюса.

Если нужно припаять проволоку к пластинке или толстому стержню, то пролуженный конец проволоки длиной 4–6 мм сгибают под прямым углом, прикладывают его к пролуженному месту пластинки и, прикасаясь на короткое время горячим паяльником, припаивают проволоку.

Для большей прочности согнутый конец проволоки лучше

расплющить, пролудить и только затем припаять. Еще лучше просверлить отверстие в пластинке или стержне и в него впаять проволоку.

1.5. Материалы для фильтрования

Ассортимент материалов для фильтрования достаточно широк: бумага, мелкопористое стекло, волокнистые полимерные вещества, керамика, асбест, стекловолокно, пористый графит и др. Выбор материала фильтра определяется состоянием осадка и составом раствора и их взаимодействия с материалом фильтра (см. разд. 9.4).

Фильтровальная бумага – продукт щелочной или кислотной переработки коротковолокнистой целлюлозы. Она гигроскопична и в воздушно-сухом состоянии содержит 5–6% воды.

Фильтровальная бумага поступает в продажу в виде листов и кружков различного диаметра. Качество бумаги определяют количеством золы, остающейся после ее сжигания, и пористостью. На каждой пачке круглых фильтров указывают массу золы. Фильтр считают беззольным, если после его сжигания масса золы не превышает $7 \cdot 10^{-5}$ г.

Плотность (пористость) фильтровальной бумаги каждая фирма обозначает своими знаками. В частности, черной или розовой лентой на пачке круглых фильтров большинство фирм отмечает крупную пористость бумаги со средним размером пор порядка 3,5 – 4,0 мкм. Белой лентой обозначают бумагу средней пористости (3,0 – 3,5 мкм), а синей – мелкопористую (1,0 – 1,1 мкм), предназначенную для фильтрации мелкозернистых осадков. Проницаемость такого фильтра для воды составляет 0,001 мл/(см^2·с) при давлении 10 мм вод. ст.

Фильтровальную бумагу нельзя использовать для фильтрации горячих водных растворов сильных кислот и щелочей. Она в их среде превращается в студенистую массу, хотя химический состав ее заметно не изменяется. Бумага разрушается и водными растворами пероксида водорода, и азотной кислоты даже невысокой концентрации.

Выпускают также бумажные фильтры, пропитанные кремнийорганическими соединениями для быстрого и полного отделения водных растворов от органических растворителей в случае их несмешиваемости. Производится и черная фильтровальная бумага, содержащая активированный уголь между волокнами целлюлозы. Такой фильтр позволяет совмещать процессы фильтрации и сорбции.

Бумажная масса. Бумажную массу применяют для фильтрования студенистых и слизистых осадков. Она помогает превраще-

нию таких осадков после прокаливания в тонко разрыхленное состояние, а не в сплошной комок. Массу прибавляют к осадку после его образования и тщательно с ним перемешивают, а затем отфильтровывают, используя необходимые фильтры. Ее не прибавляют в тех случаях, когда осадок переводят в раствор для последующего переосаждения.

Массу готовят, сильно встряхивая мелкие кусочки беззольной фильтровальной бумаги с горячей чистой водой в конической колбе (см. разд. 2.1), закрытой притертой стеклянной пробкой, до получения однородной сметаноподобной массы. Для удаления из нее различных примесей массу нагревают 15–20 мин со смесью концентрированной хлороводородной кислоты, насыщенной бромом, и воды в соотношении 1:7 по объему. Затем массу отфильтровывают на стеклянном фильтре (см. ниже) и тщательно промывают особо чистой водой.

Стеклянные фильтры – это пластинки из размельченного и затем спеченного стекла разного состава. Они могут быть плоскими, круглыми, выпуклыми, отшлифованными со всех сторон или только с боков, цилиндрическими и коническими, патронными, прямоугольными, в зависимости от места расположения в приборе и условий разделения твердой и жидкой фаз. Стеклянные фильтры различаются по пористости и толщине (табл. 2).

Еще неиспользованные стеклянные фильтры перед применением следует для удаления поверхностных загрязнений и частичек пыли промыть с отсасыванием (см. разд. 9.5) нагретой хлороводородной кислотой, а затем чистой водой.

Через стеклянные фильтры можно фильтровать концентрированные кислоты, кроме фтороводородной, и разбавленные водные растворы щелочей. Нагретые концентрированные растворы последних разрушают стеклянные фильтры.

Таблица 2. **Проницаемость стеклянных фильтров**

№ фильтра	Класс по ГОСТ 9775-69	Средний размер пор, мкм	Толщина пластинки, мм	Проницаемость для H_2O, мл/(см^2·с·Па)
00	500	250–500	3,9	$3\cdot10^{-4}$
0	250	160–250	3,5	–
1	160	100–160	3,3	$2\cdot10^{-4}$
2	100	40–100	3,0	–
3	40	16–40	2,8	$2\cdot10^{-4}$
4	10	10–16	2,3	$3\cdot10^{-5}$
5	3	3–6	2,2	$2\cdot10^{-6}$

Примечание. Данные табл. 2 имеют ориентировочное значение. Фильтры с номером 00 применяют для механической очистки газов, фильтры с номерами 0 и 1 – для удаления из жидкостей крупнозернистых осадков, а фильтры с номерами 2–5 – в аналитической практике и физико-химических исследованиях.

Достоинством стеклянных фильтров являются сравнительная легкость их очистки, промывки и высушивания осадка, возможность быстрого фильтрования под вакуумом (см. разд. 9.4) и взвешивания вместе с фильтром.

Стеклянные фильтры можно нагревать до 350 °С при медленном повышении температуры с последующим постепенным охлаждением. Их нельзя нагревать на открытом пламени и подвергать резким изменениям температуры.

Фильтры из пористого фарфора применяют в тех случаях, когда отфильтрованные осадки нужно прокалить, не снимая с фильтра. Они, как и стеклянные фильтры, непригодны для фильтрации нагретых концентрированных водных растворов щелочей. В частности, 60%-й водный раствор КОН при 160 °С разрушает пористый фарфор в течение 1 ч.

Ткань из стекловолокна и стеклянная вата менее химически устойчивы, чем стеклянные или фарфоровые фильтры, так как их готовят из боросиликатного стекла (см. разд. 1.1). Ткань и вату из стекла применяют только для технических работ.

Асбестовое волокно используют преимущественно в тиглях Гуччи (см. разд. 9.4). Предварительно асбест прокаливают в фарфоровых чашках и после охлаждения нагревают с концентрированной хлороводородной кислотой на водяной бане (см. разд. 6.1). Затем асбестовое волокно промывают нагретой чистой водой (см. разд. 1.8) на фильтре в воронке Бюхнера (см. разд. 9.4) под вакуумом до полного удаления из асбеста ионов Cl^- (проба с $AgNO_3$). Подготовленный асбест хранят в склянке с притертой пробкой. Для аналитических целей применяют амфиболовый асбест (см. разд. 1.2), который после обработки хлороводородной кислотой нагревают 1–2 ч с разбавленной (1:2) азотной кислотой и промывают затем чистой водой.

Тканевые фильтры. Ассортимент тканевых фильтров из полимерных веществ достаточно большой. Нужный фильтр следует выбирать, исходя из состава суспензии, вида растворителя и температуры разделяемых фаз.

Полиакрилонитриловые ткани (нитрон, орлон, плутон) отличаются высокой прочностью в сухом и влажном состоянии. Они пригодны для фильтрования концентрированных серной и хлороводородной кислот, концентрированных водных растворов щелочей даже при 100 °С.

Полиамидные ткани (капрон, найлон, анид) также устойчивы к действию водных растворов щелочей при температурах, близких к 100 °С, и выдерживают воздействие разбавленных кислот при обычных температурах. Бумага из найлона-44 (поли-*м*-фениленизофталамида) выдерживает нагревание до 250 °С без

изменения прочности и не растворяется в органических раство-рителях.

Поливинилхлоридные ткани (хлорин) обладают высокой устой-чивостью в кислых средах и минеральных маслах, такие ткани избегают микроорганизмы. Окислители и концентрированные водные растворы щелочей разрушают полимер. Нагревание тка-ни выдерживают только до 60 °C.

Полипропиленовые ткани достаточно устойчивы к действию кислот, оснований и сильных окислителей, а по механической прочности близки к лавсановым тканям (см. ниже). Они рас-творяются в бензине, ксилоле и тетрахлорэтане, а выше 110 °C быстро теряют свою прочность.

Полиэтиленовые ткани можно применять в среде органиче-ских и неорганических кислот, в водных растворах щелочей при температурах до 110 °C.

Полиэфирные ткани (лавсан, терилен, дакрон) отличаются большой термостойкостью (до 150 °C). Ткани не разрушаются в среде окислителей и кислот, но быстро теряют свою прочность в нагретых водных растворах щелочей.

Совиденовые (сарановые) ткани устойчивы к действию кислот и оснований, но выдерживают нагревание только до 75 °C. Со-виден – сополимер винилхлорида и винилиденхлорида.

Фильтры Петрянова. Для удаления из воздуха и газов высо-кодисперсных аэрозолей с размером частиц менее 1 мкм приме-няют волокнистые фильтры с очень тонкими волокнами диа-метром от 1,5 до 7,0 мкм, получившие название фильтров Пет-рянова (тип ФП).

Петрянов-Соколов Игорь Васильевич (р. 1907) – русский физикохимик, академик РАН, занимающийся исследованием аэродинамических систем.

Фильтр Петрянова представляет собой равномерные слои тонких полимерных волокон, наложенные на марлю, бязь или на основу из более толстых полимерных волокон. Из перхлор-винила и фторполимеров получают фильтры, стойкие в среде сильных кислот и водных растворах щелочей. Фильтры из по-лиакрилонитрила противостоят действию многих органических растворителей, а фильтры из полиакрилата марки ФПАР-15-1,5 выдерживают температуры до 270 °C.

Фильтрам Петрянова можно придать высокие и стойкие в те-чение 5 лет электростатические заряды, повышающие филь-трующие свойства волокон при малых скоростях фильтрации.

Температурный интервал применимости фильтров из пер-хлорвинила от –250 до +60 °C.

Фильтры Петрянова следует применять только в том случае, когда концентрация аэрозоля не превышает 0,5–1,0 мг/м^3. Мак-

симальное накопление аэрозоля на фильтре не должно превы-шать 50–100 г/м^2, при этом увеличение сопротивления фильтра будет не более 5–10 мм вод. ст. при скорости потока газа через фильтр 1 м/с.

Перед фильтрами типа ФП для грубой очистки газов ставят тканевые фильтры. При эксплуатации фильтров типа ФП следу-ет избегать попадания на них жидкой фазы, приводящей фильтры в негодность.

Фильтры из волокнистопористого фторопласта (зайтекс в США; флюорокс в Англии) пригодны для работ практически со всеми реагентами при температурах до 300 °C. Максимальный размер пор в таких фильтрах не превышает 10^{-3} мм.

Фильтры не разбухают и не деформируются.

Такие фильтры способны задерживать мелкодисперсные осадки, поэтому их применяют для фильтрации гелей и высоко-температурных растворов щелочей и сильных кислот, лекар-ственных препаратов. На фторопластовых фильтрах не разви-ваются грибки и бактерии, их можно стерилизовать, причем неоднократно. Они не имеют запаха и не воспринимают его. При вакуум-фильтровании фторопластовый фильтр хорошо прилегает к любой подложке (см. разд. 9.4).

Фильтры из пористого полиэтилена. Физико-химические свойства полиэтилена рассмотрены в разделе 1.3. Фильтры из этого полимерного материала можно легко получить в любой лаборатории в нужной для фильтрования форме. В частности, для получения пластинки полиэтиленовый порошок смешивают с хлоридом натрия в соотношении 1:4 по массе, и смесь поме-щают между двумя чашками Петри, как это по-казано на рис. 4, *а*. Слой *1* смеси между чашками *2* должен иметь толщину 1–2 мм. В таком виде чашки с порошком выдерживают в су-шильном шкафу при 130–150 °C. После охлаждения спекшуюся массу промывают теплой водой для удаления NaCl. Анало-гичным образом изготавливают и ворон-ки из пористого полиэтилена. В качестве форм применяют две стеклянные ворон-ки (рис. 4, *б*).

Фильтры из пористого углерода (ха-рактеристика материала изложена в разд.

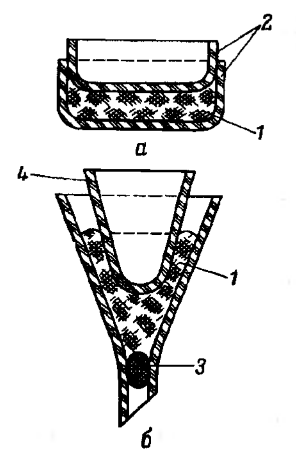


Рис. 4. Приготовление пластинки (*а*) и воронки (*б*) из пористого полиэтилена:

1 – смесь порошка полиэтилена с хлоридом натрия; *2* – чашка Петри; *3* – пробка; *4* – воронка с заплавленным дном

1.2) можно применять в нейтральной и восстановительной атмосфере при температуре до 2500 °С. Пористый графит незаменим для фильтрования расплавленной серы, диоксида серы, муравьиной и уксусной кислот.

Керамические фильтры готовят из измельченного кварца SiO_2, смешанного с тонкодисперсным силикатным стеклом и затем спеченного. Такие фильтры устойчивы к воздействию концентрированных неорганических кислот, кроме фтороводородной, но разрушаются уже в разбавленных водных растворах щелочей.

Металлокерамические фильтры – фильтры из спеченных порошкообразных металлов (Ti, Ni, Ag и др.) и карбидов титана и циркония. Размер пор у таких фильтров колеблется от $1 \cdot 10^{-3}$ до $7,5 \cdot 10^{-2}$ мм, а пористость достигает 50%. Химическая устойчивость определяется металлом, из которого изготовлен фильтр.

Фильтры из губчатой пластины – уникальные фильтры для быстрого фильтрования самых тончайших осадков. Платиновый фильтр служит долго, так как осадок можно удалить с него любым реагентом, не разрушающим платину (см. разд. 1.4).

Для получения фильтрующего слоя непосредственно в тигле Гуччи (см. разд. 9.4) в последний помещают бумажную массу (см. выше), по которой распределяют кристаллы $(NH_4)_2[PtCl_6]$ равномерным слоем, и смачивают этанолом. Толщина слоя кристаллов и бумажной массы должна быть около 10–13 мм. Тигель медленно нагревают до испарения спирта, а затем, постепенно повышая температуру, добиваются полного разложения гексахлороплатината(IV) аммония:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2NH_3\uparrow + 2Cl_2\uparrow + 2HCl\uparrow.$$

После разложения тигель охлаждают и слегка придавливают слой образовавшейся губчатой платины расплющенным концом стеклянной палочки. Если окажется, что слой слишком тонок или местами ненадежен, то процесс повторяют. Наконец слой тщательно протирают палочкой, пока его поверхность не отполируется.

Вспомогательные вещества для фильтрования. Так называют вещества, добавляемые к суспензиям для сохранения скорости фильтрования, предотвращения слеживаемости осадков и закупоривания фильтров частичками осадков. К ним относят бумажную массу и асбест, перлит, силикагель, активированный уголь и диатомит.

Вспомогательное вещество либо добавляют к суспензии (0,01–4,0% от ее массы), либо наносят тонким слоем на используемый фильтр перед фильтрованием.

Вспомогательные материалы применяют в тех случаях, когда в последующих операциях нужен только фильтрат. Исключение составляют бумажная масса и активированный уголь, предварительно обработанный кислотами. Они при прокаливании осадка сгорают, почти не оставляя золы. В точных аналитических работах и при получении особо чистых веществ вспомогательные материалы при фильтровании не применяют.

Перлит – стекловидная порода вулканического происхождения ("вулканическое стекло"), состоящая в основном из SiO_2 и Al_2O_3. Перед применением перлит прокаливают при 900 °С, при этом из него выделяются газы и вода, он увеличивается в объеме примерно в 20 раз, образуя неправильные зерна белого цвета, включающие большое число полых ячеек. Поэтому его пористость достигает 85–90%. После прокаливания перлит обрабатывают при нагревании хлороводородной кислотой, разбавленной водой в отношении 1:5. Применяют перлит для фильтрования только кислых или нейтральных суспензий.

Диатомит (кизельгур, трепел, инфузорная земля) – светло-желтая мягкая горная порода, образованная из силикатных панцырей отмерших водорослей–инфузорий или диатомей, отложившихся когда-то в морских и пресных водах. Лучшие сорта диатомита состоят на 94% из SiO_2 и имеют пористость, достигающую 93%.

Перед использованием диатомит просеивают и крупные частицы обжигают. Диатомит слабо взаимодействует с сильными кислотами, но неустойчив в водных растворах щелочей. В процессе фильтрования он может загрязнять фильтрат коллоидной глиной и некоторыми солями.

Мембраны – пленки или пластины полимерной природы, состоящие из органических или неорганических соединений, иногда нанесенные на керамику и мелкопористое стекло. Мембраны применяют для разделения жидких смесей электролитов и неэлектролитов методами ультрафильтрации, диализа, электродиализа или обратного осмоса. Мембраны позволяют отделить высокомолекулярные вещества с размерами частиц от 10^{-3} до 0,1 мкм от низкомолекулярных и электролитов, размер частиц которых меньше 10^{-3} мкм. В лабораториях мембраны готовят из нитро- и ацетатцеллюлозы, желатины и полимерных материалов на различной основе.

Нитроцеллюлоза (нитроклетчатка, пироксилин, целлоидин) – полимер состава $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$. Коллодий – это 4%-й раствор нитроцеллюлозы в смеси этанола и этилового эфира.

Одной из лучших мембран являются *мембраны из ацетата целлюлозы*, предложенные Лоэбом и Сурираяном. Ацетат целлюлозы – сложный эфир целлюлозы и уксусной кислоты с формульной единицей $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x]_n$. Он представляет собой серый порошок, нерастворимый в воде, спиртах, бензоле и бензине.

Чтобы получить нитроцеллюлозную мембрану, на стеклянную пластинку кладут влажную фильтровальную бумагу и заливают раствором коллодия. Избыток коллодия сливают, а пленке дают высохнуть, после чего наливают новую порцию коллодия, избыток которой также сливают. Когда второй слой несколько подсохнет, но еще будет пахнуть спиртом и эфиром, фильтр погружают в воду, чтобы пленка отделилась от фильтровальной бумаги.

Можно отливать мембрану прямо на стекле. Для этого на стеклянную пластинку толщиной 5–7 мм кладут другую пластинку такой же толщины, но с овальным отверстием. Пластинки устанавливают строго в горизонтальной плоскости по уровню. Через овальное отверстие наливают коллодий, который растекается между пластинками равномерным тонким слоем. После испарения растворителя пластинки погружают в воду для отделения пленки. Пленку хранят в чашках Коха (см. рис. 61) под водой или в 30%-м этаноле.

Для увеличения размеров пор и скорости фильтрования к коллодию добавляют 100%-ю CH_3COOH до получения 0,5%-го раствора.

Нитроцеллюлозные фильтры с блестящей гладкой поверхностью и порами размером 0,10–0,25 мкм получают, нанося на фильтровальную бумагу раствор, содержащий 5% нитроцеллюлозы, 3% диэтилового эфира и 2% изоамилового спирта в 98–100%-й CH_3COOH.

Увеличения размера пор до 0,30–0,32 мкм достигают применением раствора состава: 75% CH_3COOH, 5% нитроцеллюлозы, 15% этанола, 4% диэтилового эфира и 1% K_2CO_3.

Нитроцеллюлозные фильтры устойчивы к действию разбавленных кислот и водных растворов щелочей, бензола, толуола, хлороформа, дисульфида углерода и тетрахлорида углерода. Диэтиловый эфир, ацетон, уксусная кислота, этилацетат разрушают нитроцеллюлозные мембраны.

Чтобы изготовить ацетатцеллюлозную мембрану, порошок ацетата растворяют (22%) в смеси, содержащей 66,7% ацетона, 10% воды и 1,1% $MgClO_4$ (для порообразования). Полученный раствор выливают на гладкую охлаждаемую стеклянную пластинку при температуре от –5 до –10 °С и дают возможность растворителю испаряться при этой температуре. После испарения стеклянную пластинку с пленкой погружают в ледяную воду на 1 ч для вымывания $MgClO_4$ и гелеобразования, при этом пленка отслаивается от стекла и затвердевает. Для улучшения механической прочности пленки и уменьшения размеров пор ее на 5 мин помещают в нагретую до 65–85 °С воду.

Мелкопористую пленку можно получить, выливая на гладкое чистое стекло при комнатной температуре раствор ацетата целлюлозы (25%) в смеси диметилформамида (30%) и ацетона (45%). После испарения растворителя стекло с пленкой погружают в воду или еще лучше в изопропанол для формирования структуры мембраны.

Полученная тем или иным способом ацетатцеллюлозная мембрана устойчива в спиртах до 70 °С, разбавленных водных растворах кислот, но разрушается в 0,1 *М* растворах KOH и NaOH уже при обычных температурах. Более подробную информацию о химической и механической устойчивости можно получить из технической документации, прилагаемой фирмами к мембранам.

Лоэб Джек (1859–1924) – немецкий химик-физиолог, изучал коллоидные растворы.

Для приготовления *мембран на основе желатины* фильтровальную бумагу погружают на 10–15 мин в 5–10%-й водный раствор желатины, нагретый до 40 °С. Вынутую из раствора бумагу некоторое время оставляют на воздухе, а затем еще влажной погружают в охлаждаемый льдом 4%-й раствор формальдегида на 30–45 мин. Пропитанную таким образом бумагу промывают в течение суток чистой проточной водой и хранят до применения в чашках Коха (см. рис. 61) под водой, содержащей 3–4 капли хлороформа. Вместо хлороформа во избежание появления плесени на дно чашки Коха кладут медную пластинку или свернутую в круг медную проволоку.

Полиамидные мембраны готовят из раствора ε-капролактама (найлон-6) в HCOOH, содержащей *о*-хлорфенол. Раствор выливают на нагретое до 80–90 °С стекло и дают в течение 3–4 мин испариться растворителю, а затем пленку обрабатывают водяным паром. Такие мембраны устойчивы до 120 °С, не разрушаются в средах с pH = 2÷12, но очень чувствительны к действию окислителей.

Предложены растворимые *мембраны из альгината алюминия* для последующего использования собранного на них твердого остатка. Альгинат алюминия – соль альгиновой кислоты – полисахарида, линейные цепи которого состоят из фрагментов $[-OC_5H_5O(COOH)(OH)_2O-]_n$.

Для получения такой мембраны фильтровальную бумагу пропитывают 1 *М* водным раствором $AlCl_3$, а затем ее обливают 1%-м водным раствором альгината натрия и тщательно разглаживают полученную массу алюминиевым бруском для того, чтобы слой стал тонким и равномерным. Примерно через 30 мин фильтр с желеобразной пленкой помещают в чистую воду для хранения и отмывки хлорида натрия.

После фильтрации мембрану отделяют от бумажной основы и вместе с осадком помещают в 3,8%-й водный раствор цитрата натрия. В течение 1–2 мин мембрана полностью растворяется, оставляя в растворе собранный на ней твердый остаток.

В 1877 г. Пфеффер получил первую *неорганическую мембрану*. Он залил в стакан из необожженной глины водный раствор $CuSO_4$ и затем погрузил этот стакан в сосуд с водным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. В порах глины в результате химической реакции

$$2CuSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

образуется тонкая пленка гексацианоферрата(II) меди. Вместо сульфата меди можно использовать сульфаты никеля, кадмия и других элементов.

Неорганическую мембрану можно получить также путем продавливания суспензии ZrO_2 в воде (30–60%) через пористую керамику (см. разд. 1.2) до образования слоя из оксида циркония массой 0,005–0,05 г/см^2. Полученный слой вместе с подложкой высушивают при 20–25 °С и прокаливают при 900–1400 °С в течение 1–5 ч. Пористость такой мембраны составляет около 65 л/(м^2·ч) при давлении 6 МПа.

Вместо суспензии ZrO_2 используют водные суспензии метагидроксидов железа или хрома. Проницаемость слоя, состоящего из частичек FeO(OH), составляет 88 л/(м²·ч) при давлении 6 МПа.

Пфеффер Вильгельм (1845–1920) – немецкий ботаник.

1.6. Резина и каучуки (пробки и шланги)

Резина – продукт вулканизации каучука, обладающий способностью к большим обратимым деформациям. Температура эксплуатации обычной резины колеблется в интервале от –50 до 150 °С. Теплостойкие резины выдерживают температуру до 200 °С, а морозоустойчивые до –150 °С.

Термическая деструкция резины сильно ускоряется в присутствии кислорода и других окислителей. При температуре ниже –20 °С обычная резина становится хрупкой. При температуре ниже +70 °С на нее не действуют концентрированные водные растворы оснований и кислот, кроме серной и азотной. Разрушают резину такие окислители, как пероксид водорода, галогены, водные растворы дихроматов и перманганатов щелочных металлов.

Резина набухает в органических растворителях и способна растворять в заметных количествах газы, особенно такие как SO_2, NH_3, H_2S, CO_2, N_2O, CH_4, O_2, CO и N_2, в меньшей степени H_2 и He. Эти газы медленно проникают через резину. Она проницаема также для пара воды, поэтому применение ее в вакуумной технике (см. разд. 10.8) ограничено.

Резина стареет в атмосфере O_2 и на свету, при этом ее поверхность сначала становится клейкой, а затем хрупкой, после чего резина растрескивается.

Кремнийорганический каучук (силоксановый, силиконовый каучук) – полимер $(-R_2SiO-)_n$. Такой каучук более термически устойчив, чем резина из натурального или синтетического каучука. Продолжительность эксплуатации изделий из кремнийорганического каучука на воздухе при 120 °С составляет 10–20 лет, а при 200 °С – 1 год. Однако газопроницаемость этого каучука в десятки раз выше, чем у натурального. Еще более термостоек силастик ЛС-53 (метил-3,3,3-трифторпропилсиликоновый каучук), не теряющий эластичности в температурном интервале от –68 до +205 °С.

Силоксановый каучук устойчив в среде большинства кислот, кроме фтороводородной и концентрированных азотной и серной. Полимер постепенно разрушается концентрированными водными растворами KOH и NaOH, набухает и растворяется в CCl_4, $CHCl_3$, простых и сложных эфирах, углеводородах.

Кремнийорганический каучук устойчив к воздействию кислорода воздуха, а при сгорании выделяет SiO_2 и большое количество энергии в форме теплоты. При температуре ниже –50 °С полимер становится хрупким.

Вайтон-А (флуорель) – сополимер винилиденфторида с перфторпропиленом – является одним из самых термостойких каучуков, работающих в интервале температур от –44 до +315 °С. Даже при 315 °С он сохраняет эластичность в течение суток, а при 200 °С – в течение 2400 ч. Вайтон стоек к действию масел и органических растворителей. Все эти материалы, но в основном резину, используют для изготовления шлангов, пробок, перчаток, фартуков и др.

Резиновые пробки применяют в тех случаях, когда вещество, находящееся в закрываемом сосуде, не действует на резину и не вызывает ее набухания.

Перед употреблением новые резиновые пробки нагревают в 2–5%-м водном растворе KOH или NaOH, а затем в чистой воде и хранят в закрытом сосуде из темного стекла.

Для предохранения пробок от затвердевания и растрескивания в процессе длительной эксплуатации при температурах 80–100 °С их пропитывают парафином. В расплавленный парафин (≈100 °С) пробки опускают на 30–60 с, а затем помещают в фарфоровой чашке в нагретый до 100–105 °С сушильный шкаф. Парафин постепенно растворяется в резине и сохраняет ее эластичность.

Кроме обычных резиновых пробок некоторые фирмы выпускают пустотелые пробки с внутренними карманами. В частности, фирма "Aldrich" (США) производит резиновые пробки с двумя карманами (рис. 5, *а*). Такими пробками закрывают ампулы, трубки и пробирки. Перегородка служит для отбора проб при помощи шприца без вскрытия сосуда. Верхний карман для герметичности может быть закрыт стеклянной или полимерной пробкой. Подобные пробки используют и для соединения стеклянных трубок разного диаметра, прдварительно вырезав перегородку или просверлив ее. В последнем случае она будет выполнять функции диафрагмы.

Для более надежного и герметичного закрепления резиновой пробки *3* (рис. 5, *б*) со стеклянной трубкой в горле *4* сосуда применяют отрезок резинового шланга *2*, прижимаемого в верхней и нижней частях к трубке и горлу сосуда медной или алюминиевой проволокой *1*.

Разрушительное действие пара некоторых веществ на резиновую пробку *1* предотвращают при помощи тонкой пленки из фторопласта или полиэтилена *2* (рис. 5, *в*), изолирующего проб-

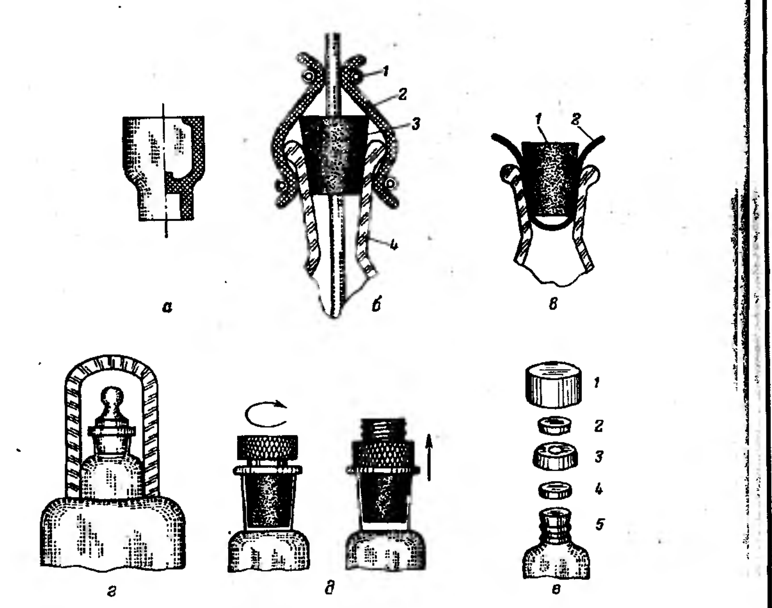


Рис. 5. Пробки для сосудов: резиновые (*а – в*), стеклянные (*г*), фторопластовые (*д*) и полимерные, изолирующие от воздуха (*е*):

е: *1* – бакелитовая крышка; *2, 4* – фторопластовые прокладки; *3* – алюминиевая прижимная пробка; *5* – горло сосуда с резьбой

ку одновременно и от стенок сосуда. Пленку предварительно нагревают в кипящей воде, затем вставляют в горло сосуда и прижимают осторожно пробкой.

Резиновые и полимерные трубки (шланги), еще не бывшие в употреблении, следует перед применением промыть чистой водой или разбавленным водным раствором NaOH. Если через резиновую трубку пропускали хлор или газы кислотного характера (HCl, SO_2 и др.), то после работы ее необходимо промыть водой, затем раствором карбоната натрия и снова водой. Иначе на внутренней поверхности трубки образуются мелкие трещины..

Резиновую трубку, по которой будет перемещаться ртуть, следует предварительно обработать в течение 1 ч нагретым до 70 °С 20%-м водным раствором NaOH, а затем теплой чистой водой. Такая обработка позволяет удалить из поверхностного слоя резиновой трубки серу, которая взаимодействует с ртутью. В очищенном шланге ртуть остается блестяшей даже при использовании его в течение года.

При надевании резиновой трубки на стеклянную следует последнюю слегка смочить водой или глицерином. Смазывать резиновую трубку какими-либо маслами нельзя, так как от этого резина разбухает и становится менее эластичной.

Перед надеванием на стеклянную трубку конец шланга из полиэтилена или полихлорвинила (см. разд. 1.3) погружают в горячую воду, при этом он становится более эластичным и легко надевается на стеклянную трубку. При работе с вакуумом или под давлением стеклянные трубки следует присоединять друг к другу по возможности встык. Толстостенный вакуумный шланг должен по размеру строго подходить к стеклянной трубке, снабженной на конце рядом сужений и расширений (“оливой”, см. рис. 52, *г*). Вакуумный шланг нужно натягивать на трубку не менее чем на 2–3 см, предварительно смазав конец трубки тонким слоем силиконового масла или безводным глицерином, к которому добавляют до 30% талька. Тем самым предотвращается прилипание шланга к трубке.

При использовании шлангов из полимерных материалов не надо забывать, что органические растворители вымывают из них пластификаторы (исключение – фторопластовые шланги) и шланги со временем становятся твердыми и хрупкими. Преимущество таких шлангов по сравнению с резиновыми – их прозрачность и более высокая химическая устойчивость.

Резиновые трубки следует хранить в темном прохладном месте и во влажной атмосфере. На свету они легче окисляются, особенно если находятся в ящиках из смолистого дерева, выделяющего следы озона. В таких ящиках резиновые трубки через месяц приходят в полную негодность. Лучше всего резиновые шланги хранить в водном растворе глицерина (100 мл глицерина в 1 л воды) или в растворе $Ca(OH)_2$, в крайнем случае в чистой воде.

Помимо резиновых химические сосуды закрывают стеклянными пробками и пробками из полимерных материалов.

Стеклянные пробки (см. рис. 5, *г*) являются составной частью сосуда и всегда пришлифованы к его горлу (см. разд. 2.5). Чтобы не путать пробки, на них и на сосудах надо проставлять одинаковые номера. Когда сосуд ничем не заполнен, между пробкой и горлом сосуда прокладывают полоску фильтровальной бумаги, чтобы пробку не заело, а при хранении летучих веществ пришлифованную часть пробки смазывают вазелином или силиконовым маслом.

При продолжительном хранении сосуда с тем или иным веществом стеклянные пробки часто заедает. Чтобы вынуть такую пробку, ее следует прежде всего постараться повернуть вокруг оси или раскачать, нажимая на нее сбоку то вправо, то влево, осторожно постукивая каким-либо деревянным предметом. Так почти всегда удается извлечь застрявшие пробки. Если этот прием не дает результатов, следует осторожно нагреть горло сосуда на небольшом коптящем пламени горелки, свечи, спички

или под струей горячей воды, вращая сосуд. (Если в сосуде находится огнеопасное вещество, то горло нагревают только горячей водой.) Нагревание должно быть кратковременным, чтобы нагрелось только горло сосуда, а не сама пробка. После такого нагрева горло несколько расширяется, и при боковом постукивании пробку удается вынуть.

Когда в шлифе закристаллизовалось вещество, сосуд ставят пробкой вниз в теплую воду на час-другой. После такой обработки пробка обычно легко извлекается. Извлечь пробку, которую сильно заело, можно только при достаточном запасе терпения.

Нельзя хранить в сосудах со стеклянными пробками щелочи и их водные растворы. Пробки из таких сосудов часто не извлекаются ни одним из указанных выше приемов (см. разд. 2.5, "шлифы").

Пробки из полимерных материалов (фторопластовые, полиэтиленовые и полипропиленовые) очень удобны для закрывания стеклянных сосудов. Эти пробки никогда не заедает в горлах, они более химически устойчивы и создают надежную герметичность.

Некоторые фторопластовые пробки для удобства извлечения из горла сосуда снабжают стержнем с резьбой и круглой с насечкой гайкой (см. рис. 5, *д*). Закручивая гайку, опирающуюся на верхнюю кромку горла сосуда, можно спокойно, не взбалтывая содержимого сосуда, извлечь пробку.

Для герметичной долговременной изоляции вещества от воздействия кислорода и влаги воздуха применяют составные полимерные пробки, конструкция которых показана на рис. 5, *е*.

Сверление резиновых пробок производят при помощи набора ручных сверл (рис. 6, *а*), представляющих собой металлические тонкостенные трубки с ручкой или отверстием на одном конце, в которое вставляют стержень. Другой конец трубки заточен. Для заточки трубки ее надевают плотно на коническую часть специального ножа (рис. 6, *б*), нож прижимают большим пальцем левой руки к сверлу, а правой рукой поворачивают трубку сверла вокруг конуса (рис. 6, *в*), не нажимая сильно на нож, в противном случае возможно образование на сверле зазубрин. Для точки сверла можно использовать также брусок или напильник с мелкой насечкой. Во всех случаях затачивается только внешняя часть сверла.

Сверлят пробку со стороны ее меньшего основания, применяя как смазку глицерин или водный раствор аммиака, вазелиновое масло или обычный мыльный раствор. При сверлении сверло следует чаще вынимать из пробки и повторно смазывать. Сверло при сверлении поворачивают в пробке с небольшим

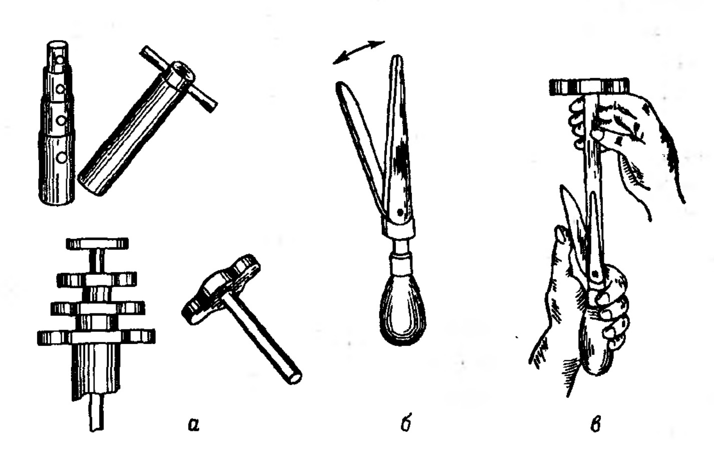


Рис. 6. Наборы сверл (*а*), нож для точки сверл (*б*) и заточка сверл (*в*)

нажимом, поддерживая его в направлении, перпендикулярном к просверливаемому основанию пробки. Когда бóльшая часть пробки просверлена, ее ставят широким основанием на дощечку и прорезают более сильным нажимом при поворачивании, но сверло не должно при этом врезаться в дерево. Затем сверло вынимают и выбирают из него вырезанную часть пробки при помощи стержня, входящего в набор сверл.

Диаметр вырезанного отверстия должен быть чуть меньше диаметра вставляемой трубки. Просверленную пробку промывают тщательно чистой водой, а затем этанолом и высушивают. Расширяют отверстие в пробке только при помощи круглого напильника. Применять для этой цели сверло бóльшего диаметра нельзя – оно будет не сверлить, а растягивать и крошить пробку. Перед вставлением трубок полученные отверстия смазывают глицерином или вазелиновым маслом, а то и просто водой, трубки захватывают пальцами в непосредственной близости от отверстия в пробке.

1.7. Смазки, замазки и уплотняющие средства

Смазывать в лабораториях приходится прежде всего шлифы (см. разд. 2.5). Обычные стеклянные шлифы в сухом состоянии не являются герметичными даже при весьма тщательном изготовлении и без смазки при поворачивании одной пришлифованной поверхности относительно другой на них появляются "задиры", выводящие шлиф из строя. (У шлифов, поверхности которых неточно прилегают друг к другу, никакой смазкой нельзя добиться герметичности.)

Замазки и уплотняющие средства предназначены для фикси-

рования уже имеющегося надежного механического контакт[a] поверхностей деталей и частей установки.

К смазкам предъявляют довольно высокие требования: он[и] должны обладать химической стойкостью, нерастворимостью [в] хранящейся или протекающей жидкости, выдерживать нагрев д[о] 100 °C, а при работе с вакуумом – обладать низким давлением пара. Вязкость смазки должна обеспечивать возможность пово[] рачивания пришлифованных поверхностей друг относительно друга без потери герметичности, но не должна при этом выдавливаться из шлифа.

В природе нет универсальных смазок и замазок, устойчивых ко всем химическим и температурным воздействиям. Поэтому в любой рекомендации трудно предвидеть все обстоятельства, с которыми может столкнуться экспериментатор.

Выбор смазки и замазки зависит во многом от опыта его работы.

Ниже приведены лишь наиболее часто употребляемые смазки и замазки, многие из которых можно приготовить в химическо[й] лаборатории.

Жировая смазка Рамзая используется при работе с вакуумом. Она представляет собой раствор сырого каучука в вазелине [и] парафине. Для ее получения смешивают сырой каучук, вазелин и парафин в соотношениях от 7:3:1 до 16:8:1.

Сначала в химический стакан (см. разд. 2.1) помещают вазелин и ставят на паровую баню (см. разд. 6.1), затем добавляют кусочки каучука, после чего стакан закрывают часовым стеклом и оставляют стоять на бане до тех пор, пока весь каучук не перейдет в раствор. Только тогда в раствор добавляют кусочки парафина до полного их растворения.

Давление пара смазки Рамзая при 20 °C не превышает 0,013 Па.

Рамзай Уильям (1852–1916) – английский химик и физик, открывший несколько благородных газов, лауреат Нобелевской премии.

Апиезоновая смазка (апиезон) – смесь высокомолекулярных полужидких углеводородов – продуктов переработки нефти, очищенных от летучих примесей. Основной ее производитель – фирма Leybold (Германия). Апиезон устойчив к действию галогенов, но из-за значительной текучести легко выдавливается из шлифов. Поэтому на верхнюю часть больших кранов наносят толко кольцо из смазки Рамзая. Давление пара апиезона менее $1 \cdot 10^{-6}$ Па. Он выпускается трех марок: L, P и R. Для смазки кранов наиболее пригодна марка L.

Силиконовая смазка – смесь бесцветных кремнийорганических соединений, характеризующихся химической инертностью, гидрофобностью, термоокислительной стабильностью, относительно малым изменением вязкости с изменением температуры. Смазка обладает очень малым давлением пара и может быть использована при температурах до 200 °C (выше 200 °C она полимеризуется с выделением газа). Следует отметить, что краны с силиконовой смазкой не должны долго бездействовать, поскольку их заедает. Однако при нагревании такие краны почти всегда удается привести в пригодное для работы состояние.

Фторопластовая смазка – смазка на основе фторопласта-3 (см. разд. 1.3) с низкой степенью полимеризации. На такую смазку не действует озон, триоксид серы, дымящая азотная кислота, галогены и другие сильные окислители. Смазочные свойства фторопластовой смазки уступают только свойствам силиконовой.

Смазка Капсенберга – крахмально-глицериновая, может быть приготовлена в любой лаборатории.

Для ее получения растирают в фарфоровой чашке 25–35 г декстрина (крахмала) и 35 мл глицерина. Полученную пасту нагревают при помешивании до образования медообразного состояния и затем дважды доводят нагреванием до вспенивания, после чего фильтруют через стеклянный фильтр № 0 или № 1 (см. табл. 2). Хранят смазку в склянке с притертой пробкой.

Смазку нельзя применять при работе с уксусной кислотой, ацетоном, спиртами, пиридином и анилином.

Рекомендуют еще такой рецепт этой смазки: смешивают безводный глицерин (29 г), декстрин (7 г) и маннит (3,5 г). Маннит – шестиатомный спирт состава $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ с температурой плавления 165–166 °C. Смесь при постоянном перемешивании нагревают почти до кипения, охлаждают, перемешивая время от времени, и разливают в сосуды с пробками для хранения.

Увеличение содержания декстрина повышает вязкость смазки, а маннита – прилипаемость к стеклу. Смазка устойчива к действию углеводородов и их хлорпроизводных, но нестойка в среде воды, спиртов, жирных кислот, аминов и гетероциклических соединений, содержащих азот.

Смазку Капсенберга используют в приборах, когда не требуется высокий вакуум.

Высоковакуумная смазка. При работе с высоким вакуумом применяют смазку, состоящую из 1–3% поливинилового спирта $(-CH_2-CH(OH)-)_n$, 15–20% маннита и глицерина. После перемешивания смесь нагревают до 130 °C до полного растворения маннита. Масса после охлаждения затвердевает, но в шлифах хорошо растирается. Ее сохраняют в эксикаторе (см. разд. 2.3). Смазка дает возможность поддерживать вакуум порядка 0,001 Па. Глицерин иногда заменяют на триэтаноламин, а вместо маннита используют сахарозу. Смазка растворима в низших спиртах и кетонах.

Высоковакуумную смазку готовят также на основе тетраэтиленгликоля $H(-O(CH_2)_2-)_4OH$ (температура плавления –6,2 °С, кипения 327,3 °С).

Для ее получения в 45 г тетраэтиленгликоля растворяют при нагревании до 140 °С и перемешивании 7,5 г ацетилцеллюлозы, добавляемой постепенно в виде мелких кусочков. Отдельно нагревают на масляной бане (см. разд. 6.1) до 190 °С 30 г лимонной кислоты $HOC(CH_2COOH)_2COOH$, к которой приливают первый раствор. Смесь нагревают 90 мин до 180–190 °С. Затем ее разливают в предварительно подогретые стеклянные стаканы и быстро переносят их в вакуум-эксикатор, который эвакуируют так быстро, как только позволяет вспенивание смазки.

Хранят смазку в хорошо закрытых сосудах.

Фосфатная смазка. Смазка на основе H_3PO_4 и $(HPO_3)_n$ пригодна в экспериментах с агрессивными газами, содержащими небольшую примесь воды.

Ее готовят следующим образом. Около 10 г стеклообразных кусочков метафосфорной кислоты растворяют в 100 мл воды, смешивают с 2 г $B(OH)_3$ для полного растворения и упаривают полученный раствор на водяной бане до 25 мл. Затем добавляют 1 мл 85%-й H_3PO_4 и кипятят при помешивании, не допуская увеличения температуры выше 120 °С. Полученная прозрачная вязкая, несколько гигроскопичная масса, не кристаллизуется в течение месяца.

Низкотемпературная смазка. Для смазки шлифов, работающих при очень низких температурах, применяют смесь, состоящую из 30 мл глицерина и 10 мл *н*-пропилового спирта.

Замазки чаще всего используют в вакуумной технике для шлифов и уплотнений, которые должны оставаться неподвижными.

Они могут обратимо затвердевать и размягчаться или необратимо скреплять соединения. К обратимо затвердевающим относят пицеин, оппанол, замазку Крёнига и апиезоновый воск.

Пицеин черный – продукт переработки битума. Он термопластичен, хорошо пристает к очищенной и предварительно нагретой металлической и стеклянной поверхности. Палочку пицеина предварительно нагревают легким пламенем и формуют руками в стержни толщиной в карандаш. В таком виде его сохраняют до употребления. Соединения на пицеине можно снова разъединить при нагревании до 90 °С. Давление пара пицеина при 25 °С около 0,013 Па. Он устойчив к действию слабых кислот и оснований, но растворяется в органических растворителях. Поэтому его можно удалить с поверхности этиловым эфиром, бензолом или толуолом.

Замазка Крёнига представляет собой смесь воска и канифоли в соотношении 1:4. При 55 °С она превращается в жидкость, затвердевающую при 47 °С. Замазка нерастворима в воде, но растворяется в бензоле, нитробензоле, смеси C_2H_5OH и CCl_4.

При ее использовании части шлифа слегка нагревают, затем внутреннюю поверхность обмазывают куском замазки и быстро, без вращения, соединяют пришлифованные поверхности. Для разборки узла его снова нагревают, разъединяют части, а остатки замазки смывают смесью этанола и тетрахлорида углерода.

Оппанол (вистанекс) – бесцветный синтетический каучук, состава $(-C(CH_2)_2-CH_2-)_n$, полученный полимеризацией изобутилена. Представляет собой вязкую массу с давлением пара 0,13 Па при 20 °С. Хрупким оппанол не становится даже при –60 °С. Он химически устойчив в концентрированной серной, азотной, галогеноводородных и уксусной кислотах при 20 °С и в концентрированных водных растворах щелочей, не растворяется в спиртах и эфирах, но набухает и растворяется в бензине, бензоле и углеводородах.

Апиезоновый воск пригоден для уплотнения шлифов до 30 °С. Давление его пара при 20 °С составляет всего 0,013 Па. Воск растворяется в бензоле и скипидаре.

Необратимо затвердевающие замазки: эпоксидная смола, глицерат свинца, менделеевская замазка, цемент Сореля, асбесто-бариевый силикат, цинковый цемент.

Эпоксидная смола – смесь жидких органических соединений, содержащих в молекулах не менее двух α-оксидных колец. При взаимодействии с полиаминами или многоосновными органическими кислотами эти соединения становятся твердыми. Продукты отвердения обладают высокой адгезией к стеклу и металлу, химической стойкостью, выдерживают нагрев до 200 °С. Пришлифованные поверхности, загерметизированные эпоксидной смолой, уже не разбираются, их можно только разбить.

Глицерат свинца – замазка из глицерина и оксида свинца PbO.

PbO в течение нескольких минут нагревают при помешивании до 200 °С и после охлаждения тотчас же смешивают с безводным глицерином в тестообразную массу. Обычно берут на 10 мл глицерина 40 г PbO.

Перед нанесением замазки поверхность очищают от жира, влаги, грязи и смазывают глицерином. Через полчаса замазка затвердевает и выдерживает нагрев до 260 °С. Глицерат свинца неустойчив к действию воды и может разрушаться концентрированными водными растворами щелочей и уксусной кислоты.

Менделеевская замазка – смесь канифоли, воска, оксида железа(III) и олифы. Ее употребляют для скрепления стекла со стеклом и стекла с металлом. Если замазки нет в продаже, то ее можно приготовить.

Расплавляют 25 г пчелиного воска на слабом огне в металлической чашке и снимают пену. Затем постепенно при помешивании добавляют 100 г порошко-

образной канифоли и смесь нагревают до 150–200 °C. Когда пена исчезнет, к расплаву примешивают 40 г Fe_2O_3 и после исчезновения пены доливают 1 мл льняной олифы. Чем ее больше, тем мягче будет замазка. Если пена больше не образуется, то нагрев прекращают, и расплав переливают в формы из пергаментной бумаги, к которой замазка не пристает.

Перед использованием замазку расплавляют.

Цемент Сореля готовят следующим образом. В концентрированный водный раствор хлорида магния $MgCl_2$, содержащий 5 г соли, вносят сильно прокаленный, а затем охлажденный оксид магния MgO (10 г). Полученное тесто через несколько часов затвердевает.

Цемент Сореля разрушается в кислых средах, но устойчив к действию органических растворителей и водных растворов щелочей.

Сорель Жорж (1847–1922) – французский инженер и политик.

Асбестобариевый силикат состоит из растворимого стекла (метасиликата натрия), асбестовой муки и сульфата бария $BaSO_4$, смешанных в соотношении 2:2:1. Такую замазку, как и цемент Сореля, готовят перед работой. В течение часа замазка затвердевает. Она устойчива в среде кислот, водных растворов щелочей и выдерживает температуру до 800 °C.

Цинковый цемент состоит из оксида цинка ZnO и 60%-го водного раствора хлорида цинка $ZnCl_2$. Составные части цемента хранят отдельно и смешивают непосредственно перед работой. Цемент затвердевает через 1–2 мин и обладает высокой твердостью. В кислой и щелочной средах разрушается, но устойчив к действию органических растворителей.

Цинкмарганцевый силикат – смесь диоксида марганца MnO_2, оксида цинка ZnO и жидкого стекла, взятых в соотношении 1:1:1,5. Его применяют для склеивания фарфора и керамики.

Легкоплавкая замазка с температурой плавления 65 °C состоит из 40% Bi, 25% Pb, 15% Hg, 10% Sn и 10% Cd. Она хорошо склеивает стекло, но неустойчива в кислых и сильно щелочных средах.

Диабазовая замазка состоит из молотого диабаза или базальта (см. разд. 1.2). Для ее получения к 100 г диабазового порошка добавляют 5 г $Na_2[SiF_6]$ и 45 г жидкого стекла. По прочности, беспористости и химической стойкости эта замазка превосходит все другие силикатные замазки.

Температура начала ее размягчения около 800 °C. Замазка выдерживает перепады температур от –120 до +4 °C.

Андезитовая замазка состоит из 100 г порошка андезита (горная порода), 4 г $Na_2[SiF_6]$ и 27–30 г жидкого стекла. Замазка выдерживает перепады температур от +10 до +300 °C.

Перечень замазок на этом не заканчивается. Экспериментатор сам должен определить пригодность той или иной замазки для своей работы, а если нужно, то и подобрать ее состав.

1.8. Вода

Воду часто используют как составную часть прибора: в реометрах, ротометрах, в приборах, регулирующих и регистрирующих потоки газа и т.п.

Чистую или особо чистую воду получают путем однократной или многократной перегонки водопроводной воды в специальных аппаратах разнообразной конструкции, описание которых дают фирмы изготовители. Такая вода носит название *дистиллированной*. При отсутствии фирменных перегонных аппаратов ее получают, применяя приборы для перегонки жидкостей (см. разд. 8.4). Приемниками чистой воды служат сосуды из фторопласта-4, кварца или стекла марки “викон” (см. разд. 1.1). Во избежание подсоса воздуха с его примесями не рекомендуют применять для перегонки воды вакуумные установки. Так как с паром воды поступают в холодильник выделяющиеся при кипении растворенные в воде газы (CO_2, SO_2, H_2S и др.), то собирают только предпоследнюю фракцию.

Рекомендации по добавлению к перегоняемой воде $KMnO_4$, KOH и др. реагентов для окисления и деструкции органических примесей уже устарели. Оказалось, что все эти вещества при кипении воды уносятся в виде аэрозоля с паром в течение всего процесса перегонки, загрязняя практически все фракции конденсата. При этом от уноса аэрозоля не предохраняют ни брызгоуловители (рис. 43), ни затворы, ни дефлегматоры (рис. 162), ни ректификационные колонны (рис. 167 и 168). Некоторое уменьшение уноса солей из кипящей воды достигают нагреванием до 150–200 °C участка кварцевой трубки, соединяющей дефлегматор с холодильником.

Особо чистую воду получают методом ректификации дистиллированной воды с использованием фторопластовых колонн (см. разд. 8.4).

Удельная электрическая проводимость такой воды ниже $1 \cdot 10^{-8}$ Ом·см. Однократная перегонка воды в кварцевой установке приводит к получению чистой воды с удельной электрической проводимостью порядка $1 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, вполне пригодной для использования во многих химических операциях.

Наибольшие затруднения вызывает хранение чистой воды без снижения ее качества. Вода при хранении способна растворять многие газы (CO_2, HCl, H_2S, SO_2 и NH_3), содержащиеся в воздухе лабораторий. При невысоких требованиях к чистоте воды

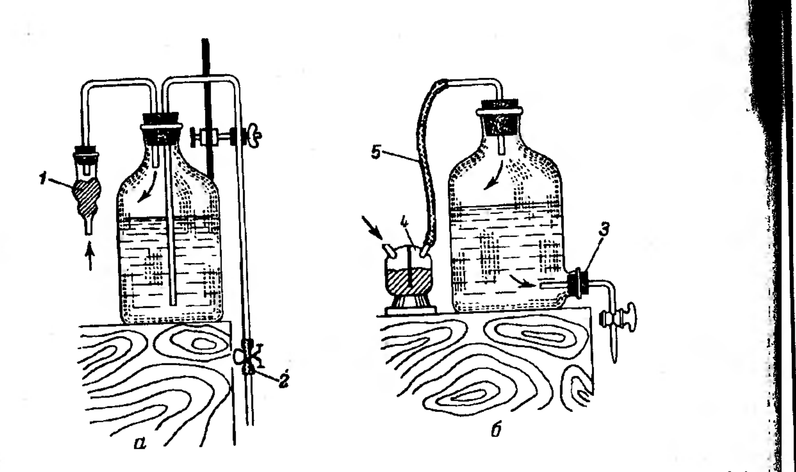


Рис. 7. Установки для хранения чистой воды с хлорокальциевой трубкой (*а*) и склянкой Тищенко (*б*):

1 – хлорокальциевая трубка; *2* – зажим Мора; *3* – нижний тубус; *4* – склянка Тищенко; *5* – резиновая трубка

ее можно хранить в стеклянных бутылях (рис. 7, *а, б*), защищенных от попадания газов кислого характера хлорокальциевыми трубками *1* (рис. 7, *а*), наполненных натронной известью, или склянками Тищенко *4* (рис. 7, *б*) с тем же поглотителем. Для предохранения чистой воды от попадания аммиака из воздуха перед склянкой Тищенко для сухих поглотителей (см. рис. 28, *д*) устанавливают склянки Дрекселя или Мюнке (см. рис. 27, 28) с разбавленной серной кислотой. Растворение в свежеперегнанной воде кислорода воздуха предотвращают размещением вместо склянки Тищенко поглотительных колонн с щелочным раствором пирогаллола или другими реагентами, взаимодействующими с кислородом.

Для очистки воды от примесей применяют также ионообменные установки и тогда полученную с них воду называют *деионизированной или деминерализованной*. Использование катионитов и анионитов для очистки воды подробно описано в многочисленных монографиях.

Недостатком этого метода получения чистой воды является то, что в фильтрате ионообменных колонн всегда остаются примеси, не взаимодействующие с ионитами: коллоидные частицы, механические взвеси, молекулы, не распадающиеся на ионы и не подвергающиеся протолизу. К этим примесям добавляются новые – продукты химической и механической деструкции ионитов. Поэтому воду, очищенную ионообменным способом, нельзя считать особо чистой. Удельная электрическая проводимость такой воды, определяемая только присутствием ионов, колеблется от $5 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ Ом·см.

1.9. Ртуть

Ртуть находит разнообразное применение в химических лабораториях: в манометрах, в качестве рабочего тела в диффузионных насосах, в полярографии, контактных устройствах, электролизерах и др.

В процессе использования ртути она сильно загрязняется и начинает забивать узкие отверстия приборов, оставлять на стекле темные полосы амальгам примесей металлов, ее поверхность тускнеет. Поэтому ртуть периодически подвергают очистке.

Очистку ртути проводят, как правило, в три стадии. Сначала удаляют механические примеси, затем окисляют растворенные в ней примеси, наконец, при помоши перегонки освобождают от примесей, не подвергающихся воздействию химических реагентов.

Удаление механических примесей производят пропусканием ртути через двойной бумажный фильтр (см. разд. 1.5), вершина конуса которого проколота в нескольких местах тонкой иглой с диаметром около 0,5 мм и заполнена несколькими кусочками фильтровальной бумаги. Применяют также фильтрацию ртути через стеклянный фильтр № 1 (см. табл. 2). Выливать ртуть на фильтр удобно из флорентийского стаканчика *4* (рис. 8, *а*) через боковой сифон небольшими порциями. Стаканчик пригоден и для заполнения приборов чистой ртутью.

Из ртути, очищенной от механических примесей, удаляют затем органические вещества (жиры, масла, вакуумную смазку и т. п.). Для этого ртуть встряхивают с водным 20–30%-м раствором KOH или NaOH в полиэтиленовом сосуде с пробкой, после чего тщательно

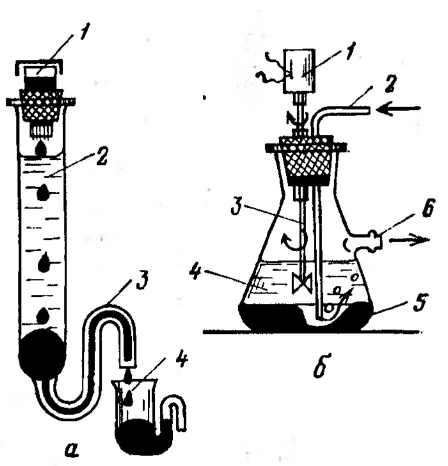


Рис. 8. Приборы для химической очистки ртути в колонке (*а*) и в сосуде с мешалкой (*б*):

а: *1* – стеклянный фильтр; *2* – колонка с азотной кислотой; *3* – капилляр; *4* – флорентийский стаканчик;

б: *1* – электромотор; *2* – трубка; *3* – мешалка; *4* – раствор реагента; *5* – ртуть; *6* – тубус для присоединения к вакуумной системе

промывают чистой водой. Можно для удаления жиров и масел взбалтывать ртуть с бензином, ацетоном или трихлорэтиленом с последующей промывкой ртути этанолом и диэтиловым эфиром.

Для химической очистки ртути предложено много способов. Наиболее распространенным является метод обработки ртути 5–20%-й HNO_3. Если ртуть не очень загрязнена, то применяют 10%-ю кислоту. Ртуть промывают в колонке *2* (см. рис. 8, *а*) высотой около 1 м и диаметром 10–20 мм. Ртуть в колонку подают из стеклянного фильтра *1*, закрытого сверху колпачком. Нижний сифон *3* имеет внутренний диаметр не более 2 мм. После обработки азотной кислотой ртуть тщательно промывают чистой водой и высушивают фильтровальной бумагой. Для уменьшения потерь ртути на этой операции к кислоте добавляют 5–6% $Hg_2(NO_3)_2$.

Другим способом удаления из ртути примесей является ее одновременная обработка воздухом и химическими реагентами (концентрированная H_2SO_4, 15%-я HNO_3, концентрированный водный раствор $KMnO_4$, 5%-й водный раствор $Hg_2(NO_3)_2$, 10%-й раствор $K_2Cr_2O_7$ в 1–2%-й H_2SO_4, 20%-й водный раствор HCl). Обработку ртути этими реагентами производят в склянке Бунзена (рис. 8, *б*) с мешалкой *3* при непрерывном пропускании воздуха или кислорода через стеклянную трубку *2*. Полнота окисления примесей металлов возрастает, если склянку Бунзена поместить в водяную баню при температуре 80–90 °С.

Склянку Бунзена соединяют с водоструйным насосом через склянку Тищенко (см. рис. 28, *д*) или U-образную трубку (см. рис. 237, *б*), наполненные гранулами цинка и подогреваемыми в водяной бане не выше 90 °С. Такие ловушки практически полностью поглощают пар ртути.

Считают, что обработка ртути кислыми или щелочными водными растворами $KMnO_4$ является одним из лучших средств очистки ртути не только от металлических, но и органических примесей. Если примеси этим реагентом удалены почти полностью, то после просасывания воздуха через раствор в течение 2–5 мин окраска раствора не изменяется.

На последней стадии очистки ртуть подвергают вакуумной перегонке. Для этой цели предложено много установок. На рис. 9 приведена принципиальная схема одной из них. После однократного отсасывания из прибора воздуха, кран на вакуумной линии *1* закрывают, и прибор сохраняет вакуум в течение продолжительного времени, так как сифонная трубка *5* с внутренним диаметром не более 2 мм действует как своеобразный насос. Для перегонки ртуть нагревают до 180 °С под вакуумом менее 0,13 Па.

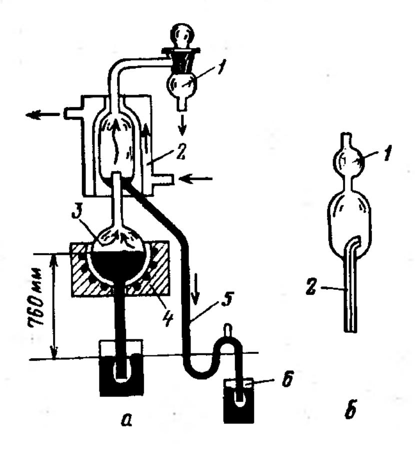


Рис. 9. Установка для вакуумной перегонки ртути (*а*) и ртутная пипетка (*б*):
а: *1* – вакуумный кран; *2* – водяная рубашка; *3* – куб с ртутью; *4* – электронагреватель; *5* – сифон; *6* – приемник;
б: *1* – трубка для присоединения к вакууму; *2* – капилляр

Чистая ртуть не оставляет следов на фарфоровой гладкой пластинке, а при встряхивании с чистой водой образует устойчивую в течение 5–15 с пену. Уже при незначительном загрязнении пена исчезает за 1–2 с, а при содержании примесей более 10% пена не образуется.

Собирать пролитую ртуть очень трудно. Поэтому все работы с ней надо проводить в большой эмалированной кювете с невысокими стенками. Для сбора мелких капель ртути применяют так называемый "ртутный магнит" – полоску металлического цинка, обработанную в течение 5–10 с разбавленной H_2SO_4. Хранят полоску в плотно закрытой пробирке. К такой полоске прилипают капли ртути, образуя амальгаму цинка. Чтобы собрать крупные капли ртути применяют ртутную пипетку (рис. 9, *б*), присоединенную к водоструйному насосу. С ее помощью можно удалить капли ртути даже из щелей. После удаления видимых капель ртути загрязненную поверхность обмывают 1%-м водным раствором $KMnO_4$, подкисленным хлороводородной кислотой. Можно промыть поверхность, на которую была пролита ртуть, также 5%-м раствором моно- или дихлорамина в CCl_4. Состав раствора $KMnO_4$: 1 г $KMnO_4$ и 5 мл концентрированной хлороводородной кислоты в 1 л воды. Такой раствор превращает мельчайшие капельки ртути в малорастворимый в воде хлорид диртути Hg_2Cl_2.

Рекомендации о применении порошкообразной серы для засыпки щелей и трещин в лабораторных столах и полах, загрязненных ртутью, для предотвращения ее испарения ошибочны. Пар ртути практически не задерживается даже нагретым до 100 °С 20 мм слоем измельченной серы.

Для улавливания пара ртути с открытой поверхности в различных приборах применяют хлоркальциевые трубки (см. рис. 237, *в*), заполненные иодированным активированным углем или силикагелем, обработанным водным раствором $KMnO_4$.

Первый поглотитель получают перемешиванием 50 г активированного угля с водным раствором, содержащим в 100 мл воды

5 г I_2 и 10 г KI. После обесцвечивания раствора уголь отфильтровывают и высушивают при 100 °C в течение часа.

Второй поглотитель – это прокаленный при 750 °C силикагель, обработанный нагретым до 80 °C концентрированным водным раствором $KMnO_4$, а затем отфильтрованный и высушенный на воздухе. В качестве индикатора над слоем такого силикагеля помещают небольшой слой силикагеля, смешанного с суспензией CuI в этаноле, затем отфильтрованного и высушенного на воздухе. Когда пар ртути перестанет поглощаться первым слоем и попадет в слой индикатора, последний окрашивается в розовый цвет.

Металлическая ртуть является чрезвычайно токсичным веществом, поэтому ее использование в лабораториях допустимо только в тех случаях, когда ее нельзя заменить другими веществами. Однако если эксперимент поставлен так, что попадание пара ртути в воздух лаборатории исключено, работа со ртутью не представляет какой-либо опасности.

Хранят ртуть в запаянных толстостенных ампулах или в толстостенных склянках с пробкой, имеющей прозрачное точное соединение с горлом склянки (тип КРУ, см. разд. 2.5), закрытой колпаком с таким же соединением (см. рис. 26, *д*). Предохранить ртуть от испарения путем защиты ее поверхности слоем воды или другой жидкости невозможно. Пары ртути легко проникают через небольшой слой воды, бензола, глицерина, парафинового масла и другой жидкости.

1.10. Монтажные приспособления, крепежные изделия и амортизаторы

Для закрепления химической посуды и приборов в различных установках применяют монтажные приспособления (штативы, стенды, столики) и крепежные изделия в виде муфт, захватов ("лапок"), колец, шарниров и т.п., обеспечивающих безопасность и удобство эксплуатации приборов и установок.

Монтажные стенды и штативы. Монтажные стенды представляют собой решетку из металлических стержней различной длины толщиной 5–8 мм, закрепленных в раме из железных или алюминиевых уголков с защитным покрытием (рис. 10). Стержни обычно нарезают из прутков хромированной, никелированной или нержавеющей стали или из трубок такого же металла. Концы стержней имеют нарезку и закрепляются в раме при помощи гаек. Для прочности конструкции стержни связывают между собой муфтами с винтами. *Настольные стенды* (рис. 10, *а*) обычно рамы не имеют, ее заменяют две боковые стойки из более толстых стержней, ввинченных в чугунное основание.

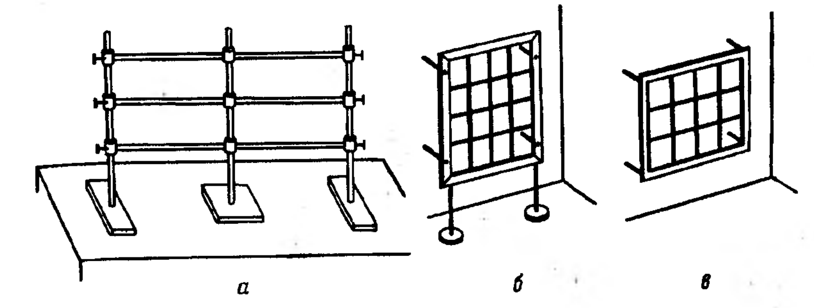


Рис. 10. Монтажные стенды: настольный (*а*), напольно-настенный (*б*) и настенный (*в*)

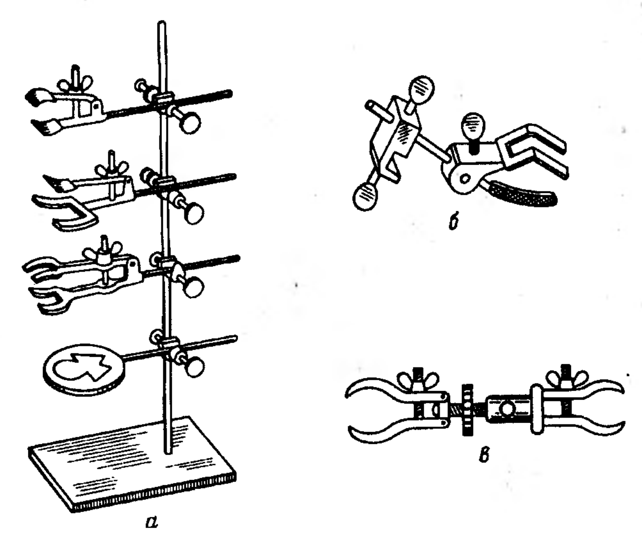


Рис. 11. Универсальный штатив Бунзена (*а*). Разные виды захватов-держателей для трубок различного диаметра (*б*) и спаренные захваты (*в*)

Такие стенды легко переносить с одного стола на другой, разбирать и при необходимости устанавливать на полу. Настольный стенд можно изготовить из нескольких штативов Бунзена (рис. 11, *а*), связав их между собой несколькими горизонтальными стержнями или трубками.

Для больших установок применяют *стационарные стенды*, рама которых крепится к полу и стене (рис. 10, *б*) или только к стене (рис. 10, *в*). Такие стенды применяют для укрупненных лабораторных установок.

Традиционный *универсальный штатив Бунзена* (рис. 11, *а*) может иметь различные размеры и всегда снабжается фирмой-изготовителем набором держателей-захватов (лапок) и колец.

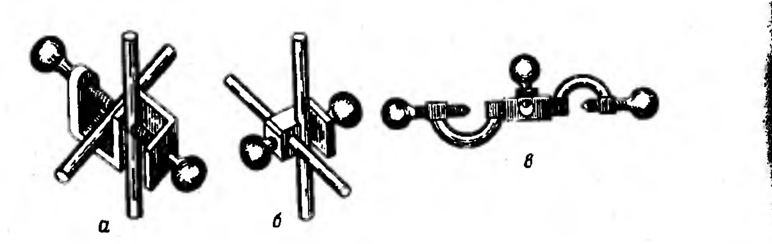


Рис. 12. Муфты различных конструкций

Захваты для холодильников (см. разд. 8.4) и колб с горлом большого диаметра имеют три дужки (пальца), а захваты для трубок небольшого диаметра – две дужки. На пальцы захватов всегда надевают обрезки резиновых трубок, если захваты не имеют фабричного эластичного покрытия, предохраняющего от разрушения зажимаемое стеклянное изделие.

Муфты захватов могут иметь конструкцию, позволяющую закреплять захваты под разными углами к стойке штатива (рис. 12, *а, б*), допускающую вращение самих захватов (рис. 12, *в*).

Винты муфт следует периодически смазывать силиконовой или фторопластовой мазью (см. разд. 1.7), а на захватах, кольцах и стойках штативов – обновлять защитное покрытие.

Бунзен Роберт Вильгельм (1811–1899) – немецкий химик, открывший два новых химических элемента – цезий и рубидий.

Столики и держатели. Для поддержания колб и других предметов на нужной высоте применяют кольца, при этом горло колбы должно быть обязательно закреплено в захвате. Рядом со стендом или штативом надо всегда иметь *подъемные столики* (рис. 13, *а, б*), а иногда и многосторонние держатели (рис. 13, *в*). Столики служат для мягкой и точной установки химической посуды и электрических нагревателей на разной высоте. Верхнюю платформу подъемного столика (рис. 13, *а*) перемещают, вращая ручку, связанную с супортом и шарнирными узлами.

В *многостороннем держателе* (рис. 13, *в*) могут быть закреплены небольшие сосуды, бюретки, термометры, электроды и трубки. Держатель позволяет перемещать закрепленный предмет как по вертикали, так и по горизонтали.

При нагревании стеклянной химической посуды с их содержимым в пламени газовой горелки между стеклом и пламенем всегда помещают *асбестированную железную сетку* (рис. 14, *а*). Нагревать открытым пламенем стеклянную химическую посуду нельзя из-за возможного ее растрескивания. Для увеличения равномерного нагрева сосуда на сетку устанавливают экран из асбестированной железной сетки (рис. 14, *б*), внутрь которого помещают нагреваемый сосуд.

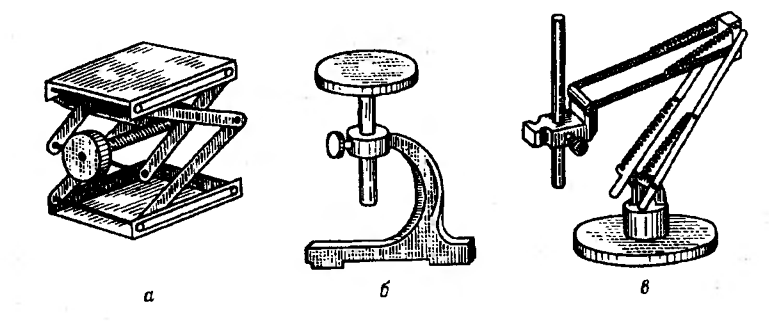


Рис. 13. Подъемный (*а*) и предметный (*б*) столики и многосторонний держатель (*в*)

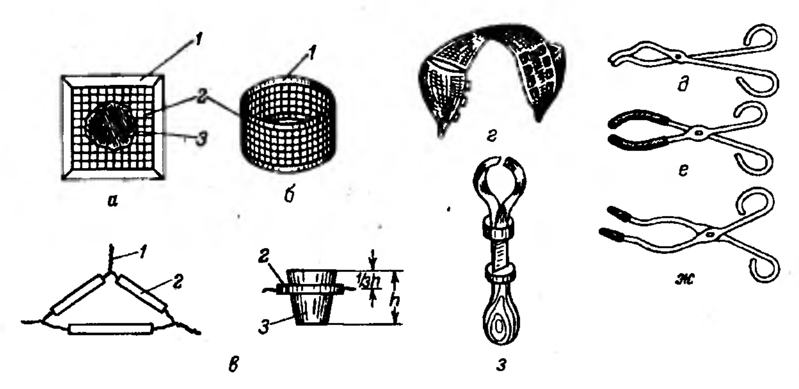


Рис. 14. Асбестированная железная сетка (*а*), тепловой экран (*б*), фарфоровый треугольник для тиглей (*в*), захваты (*г*), щипцы (*д – ж*) и держатель (*з*):
а: *1* – рамка из листового железа; *2* – железная сетка; *3* – асбестовый слой;
в: *1* – скрученная железная проволока; *2* – фарфоровые трубки; *3* – тигель

При прокаливании веществ в тиглях на газовой горелке применяют *железные треугольники* с фарфоровыми трубочками (рис. 14, *в*). Треугольник размещают на кольце нужного размера штатива, а подбирают его для тигля так, чтобы последний выступал над фарфоровыми трубочками примерно на 1/3 своей высоты.

Для переноса с места на место сильно охлажденных и нагретых стаканов, колб и другой химической посуды применяют *захваты*, надеваемые на руку и изготовленные из силиконовой резины, имеющей по бокам выступы и выдерживающей охлаждение и нагрев от –60 до +260 °С (рис. 14, *г*). Для переноса небольших предметов используют *тигельные щипцы* (рис. 14, *д*), щипцы, покрытые термостойкими полимерами (рис. 14, *е*) и щипцы с платиновыми или серебряными наконечниками (рис.

14, *ж*). Для переноса нагретых трубок и нагревания пробирок в пламени газовой горелки применяют держатели (рис. 14, *з*) с передвижным хомутиком и деревянной ручкой. Щипцы изготавливают из хромированной, никелированной или нержавеющей стали. Использование железных щипцов следует ограничить, так как они из-за ржавления часто вносят примесь железа в обрабатываемое вещество.

При переносе платиновых или серебряных тиглей и чашек и их крышек на концы щипцов надевают платиновые или серебряные наконечники. С такими наконечниками щипцы кладут на керамические или фарфоровые подставки (плитки) изогнутыми концами вверх.

Установки для защиты приборов от сотрясений. Чувствительные гальванометры, весы и другие приборы с отклоняющейся системой измерения следует устанавливать на площадке, не передающей горизонтальных и вертикальных сотрясений здания. Такая площадка представляет собой собственную колебательную систему с частотой ν_0, значительно меньшей, чем внешняя возмущающая частота ν_b. В этом случае амплитуда внешних колебаний передается площадке с коэффициентом ослабления, равным ν_0^2/ν_b^2.

Наиболее сильные колебания зданий наблюдаются при частоте около 15 Гц. Ниже 8 Гц они почти незаметны. Поэтому при $\nu_0 = 1$ Гц колебания ослабляются примерно до 1%.

Часто вполне достаточно изолировать приборы от колебаний здания при помощи толстой резиновой пластины, помещенной между двумя массивными металлическими плитами. Амортизаторы такого рода делают иногда многослойными: плита – резина – плита – резина – плита... На верхней металлической плите устанавливают прибор и закрывают его от воздушных потоков чехлом из обычного или органического стекла. Масса металлических плит должна быть не менее 70–100 кг. В этом случае удается уменьшить колебания прибора почти до 2% фона. Обычно используют плиты, изготовленные из свинца или мрамора.

По методу Джулиуса для защиты прибора от сотрясений его следует устанавливать на свинцовой плите массой 100–150 кг, подвешанной на трех длинных толстых стальных пружинах, работающих на растяжение. Однако это приспособление не исключает вертикальных колебаний.

Герке и Фойгт предложили установку (рис. 15, *а*), полностью защищающую прибор от горизонтальных и вертикальных сотрясений. Коробка *4* содержит 35 кг свинцовой дроби, помещенной

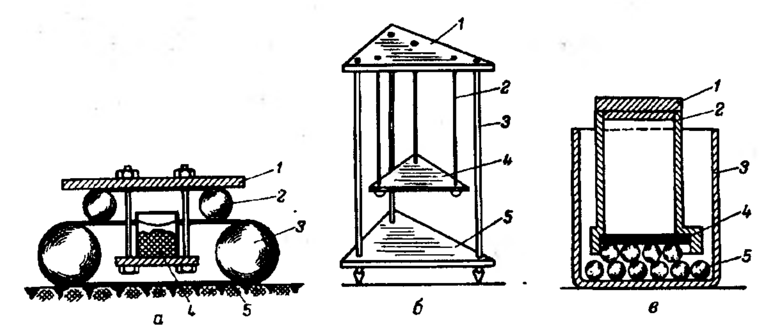


Рис. 15. Амортизаторы Герке (*а*), Мюллера (*б*) и Бейкера (*в*) для защиты приборов от вибраций:

а: *1* – стальная доска; *2, 3* – автомобильные камеры; *4* – железная коробка со свинцовой дробью и маслом; *5* – резиновая лента;

б: *1, 4, 5* – платформы; *2, 3* – стальные штанги;

в: *1* – стальная плита; *2* – металлический цилиндр; *3* – деревянный ящик; *4* – свинцовая доска; *5* – теннисные мячи

в 2,5 кг масла как демпфера и подвешена к металлической плите *1*, покоящейся на автомобильных камерах *2* и *3* (на рисунке дан их разрез), связанных по диаметру толстой резиновой лентой *5*. Камера *3* имеет размеры 1016×254 мм, а камера *2* – размеры 720×120 мм. Считают, что в автомобильных камерах достигается почти полное затухание колебаний, так что масляный бак с дробью оказывается лишним.

Штанговая установка Мюллера (рис. 15, *б*) выпускается некоторыми фирмами. Ее можно легко переносить с места на место. В этой установке три металлических стержня *3* диаметром 3 мм и длиной 45–50 мм располагаются по вершинам равностороннего треугольника *1* на расстоянии 30 см друг от друга и прочно привинчиваются к треугольной плите основания *5*, образуя треножник. Треугольную раму *4* изготавливают из латуни или алюминия. Она и несет прибор, изолируемый от сотрясений. Подбором массы рам *1* и *5* можно добиться значительного уменьшения собственных колебаний рамы *4*.

Установка Бейкера (рис. 15, *в*) состоит из деревянного ящика *3*, на дне которого находятся теннисные мячи *5* или резиновые литые шары. На мечах покоится свинцовая плита *4* с установленным на ней металлическим цилиндром *2* с крышкой *1*. На эту крышку помещают прибор. Такое устройство позволяет снизить собственную частоту колебаний установки до 1 Гц.

Бейкер предложил ослаблять горизонтальные и в значительной мере и вертикальные колебания размещением подставки под прибор на трех лентах из натуральной резины с поперечным сечением 0,5 см^2. Ленты крепят к стенкам деревянного

ящика высотой 50 см. От нагрузки ленты удлиняются на 25 см. Частота собственных колебаний в вертикальной плоскости у такой установки равна 1 Гц, а в горизонтальной – 0,75 Гц. Подставку располагают на расстоянии 2–5 мм над дном ящика, поэтому при ослаблении лент не возникает никакой опасности для прибора.

Вместо резиновых лент можно применять в качестве подвесов стальные пружины, работающие на сжатие. Частота собственных колебаний в вертикальном и горизонтальном направлениях в этом случае возрастает до 2 Гц.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Степин Б.Д. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. М.: Химия, 1969.

Правдин П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. М.: Химия, 1978.

Зимин В.С. Стеклодувное дело и стеклянная аппаратура для физико-химического эксперимента. М.: Химия, 1974.

Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969.

Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. М.: Наука, 1971.

Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965.

Павлов В.П., Макевнин М.П. Стеклянная аппаратура для производства чистых веществ. М.: Машиностроение, 1972.

Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975.

Петрянов И.В., Козлов В.И. и др. Волокнистые фильтрующие материалы ФП. М.: Знание, 1968.

Пугачевич П.П. Работа со ртутью в лабораторных и производственных условиях. М.: Химия, 1972.

Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.

Глава 2

ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА

Химическая посуда, выпускаемая фирмами для нужд лабораторий, чрезвычайно разнообразна. Существует определенное стремление у химиков почти каждую химическую операцию проводить в сосуде специальной формы и в зависимости от условий работы готовить ее не только из традиционного стекла, но и из новых полимерных материалов, обеспечивающих надлежащую химическую и термическую устойчивость изделия. Надо всячески избегать проведения конкретного химического эксперимента в посуде или приборе, не предназначенном для него. Возможность осуществления синтеза вещества с максимальным выходом и требуемой чистоты во многом зависит от правильного выбора химической посуды и надежного соединения ее различных видов в лабораторной установке при помощи шлифов, затворов, трубок и других соединительных элементов.

2.1. Химические стаканы, колбы и реторты

Химические стаканы – это низкие или высокие цилиндры с носиком (рис. 16, *а*) или без него (рис. 16, *в*), плоскодонные или круглодонные (рис. 16, *г*). Их изготавливают из разных сортов стекла и фарфора (см. разд. 1.1), а также полимерных материалов (см. разд. 1.3). Они бывают тонкостенными и толстостенными, мерными (см. рис. 16, *а*) и простыми. Стаканы из фторопласта-4 (рис. 16, *б*) применяют в работах с сильно агрессивными веществами, а полиэтиленовые или полипропиленовые – для экспериментов с участием фтороводородной кислоты. Если требуется поддерживать определенную температуру во время реакции или при фильтровании осадка, то применяют стаканы с термостатирующей рубашкой (рис. 16, *д*). Синтезы веществ с массой до 1 кг проводят в стаканах-реакторах с пришлифованной крышкой, имеющей несколько тубусов для введения в стакан оси мешалки, труб холодильника и делительной воронки и других приспособлений. В таких сосудах (рис. 16, *е*) можно поддерживать вакуум или небольшое избыточное давле-

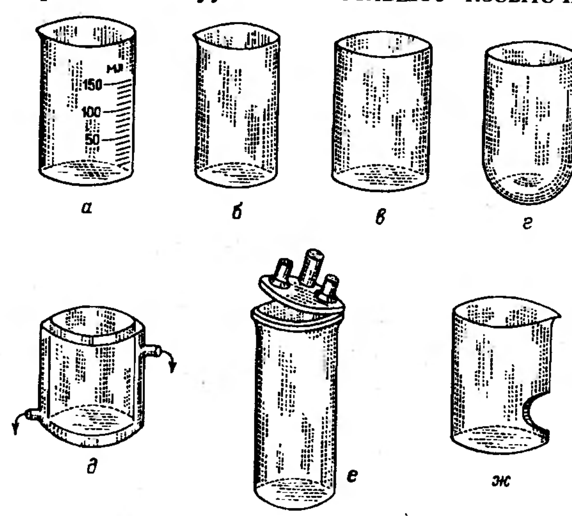


Рис. 16. Химические стаканы: мерный с носиком (*а*), фторопластовый (*б*), с отшлифованной верхней кромкой (*в*), толстостенный (*г*), с термостатирующей рубашкой (*д*), стакан-реактор с пришлифованной крышкой (*е*) и стакан для промывки осадков декантацией (*ж*)

ние. Промывание осадков при помощи декантации удобно проводить с использованием стаканов с боковым углублением (рис. 16, *ж*). Из такого стакана, наклоненного в сторону бокового углубления, сливается только жидкость, а осадок собирается под углублением, не позволяющим вымываться частицам осадка с последней порцией жидкости.

Толстостенные стаканы без носика из стекла марки "пирекс" (см. рис. 16, *в*) с отшлифованной верхней кромкой применяют в демонстрационных опытах, для паровой или горяче-воздушной стерилизации изделий, монтажа гальванических элементов ("батарейные стаканы").Стакан с круглым дном (см. рис. 16, *г*) с пришлифованной верхней кромкой может выполнять функции колокола.

Нагревать химические стаканы на открытом огне газовой горелки нельзя из-за возможного их растрескивания. Следует обязательно под стакан подкладывать асбестированную сетку (см. рис. 14, *а*) или применять для нагрева жидкостные бани (см. разд. 6.1), электрические плитки с керамическим верхом (см. разд. 6.5).

Колбы бывают круглодонными, плоскодонными, коническими, остродонными, грушевидными, с различным числом горловин и отростков, со шлифами и без шлифов, с термостатируемой рубашкой и нижним спуском и других конструкций. Вместимость колб может колебаться от 10 мл до 10 л, а термостойкость достигать 800–1000 °С.

Колбы предназначены для проведения препаративных и аналитических работ.

Различные виды круглодонных колб приведены на рис. 17. В зависимости от сложности колбы могут иметь от одной до четырех горловин для оборудования их мешалками, холодильниками, дозаторами, кранами для соединения с вакуумной системой или для подачи газа и т.п.

Грушевидные колбы (рис. 17, *г*) необходимы тогда, когда при перегонке жидкости пар не должен перегреваться в конце процесса. Обогреваемая поверхность такой колбы не уменьшается при понижении зеркала жидкости. Колба Кьельдаля (рис. 17, *д*) имеет длинное горло и грушевидную нижнюю часть. Ее применяют для определения азота и изготавливают из стекла марки "пирекс".

Кьельдаль Иохан Густав Кристофер (1849–1900) – датский химик. Предложил метод определения азота и колбу для этого эксперимента в 1883 г.

Колбы Вальтера (рис. 17, *е*) и Келлера (рис. 17, *ж*) имеют широкое горло для введения внутрь сосудов различных приспособлений через резиновую пробку или без нее.

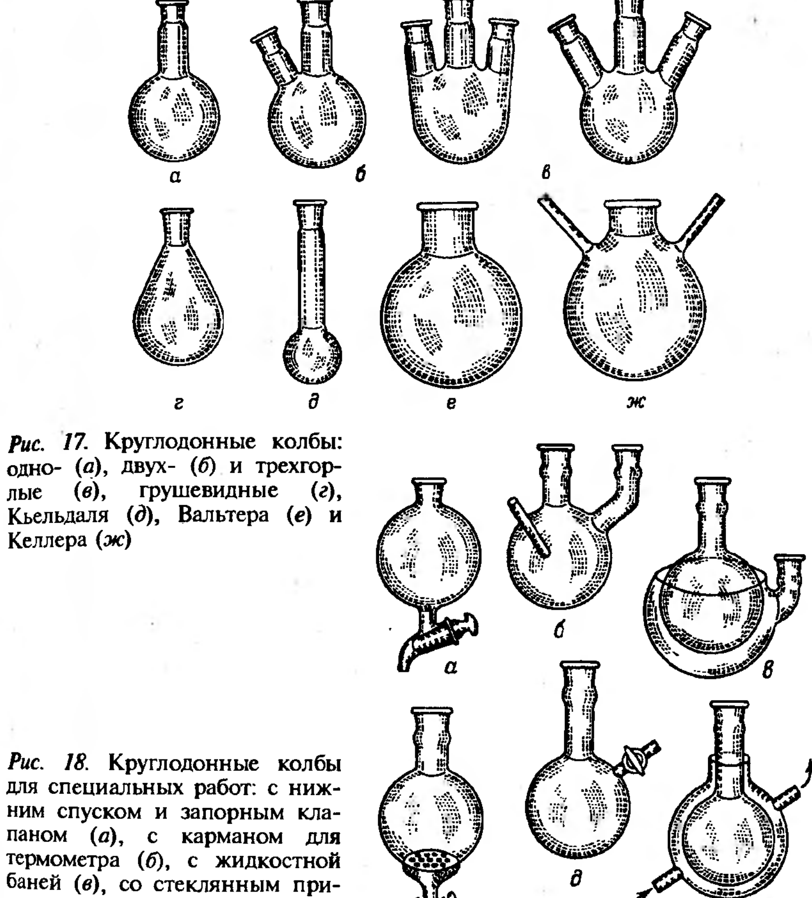


Рис. 17. Круглодонные колбы: одно- (*а*), двух- (*б*) и трехгорлые (*в*), грушевидные (*г*), Кьельдаля (*д*), Вальтера (*е*) и Келлера (*ж*)

Рис. 18. Круглодонные колбы для специальных работ: с нижним спуском и запорным клапаном (*а*), с карманом для термометра (*б*), с жидкостной баней (*в*), со стеклянным придонным фильтром (*г*), с боковым отростком-краном (*д*) и с термостатирующей рубашкой (*е*)

Вальтер Александр Петрович (1817–1889) – русский анатом и физиолог.
Келлер Борис Александрович (1874–1945) – русский ботаник-эколог.

По специальному заказу фирмы могут изготовить более сложные круглодонные колбы (рис. 18). Колбу с нижним спуском, имеющим запорный кран (рис. 18, *а*), используют в экспериментах, в которых образуется несколько несмешивающихся жидких фаз. Колбу с боковым карманом (рис. 18, *б*) для термометра или термопары (см. разд. 5.1 и 5.6) применяют в препаративных работах со строго контролируемой и регулируемой температурой. Колбу с нижней рубашкой (рис. 18, *в*), вы-

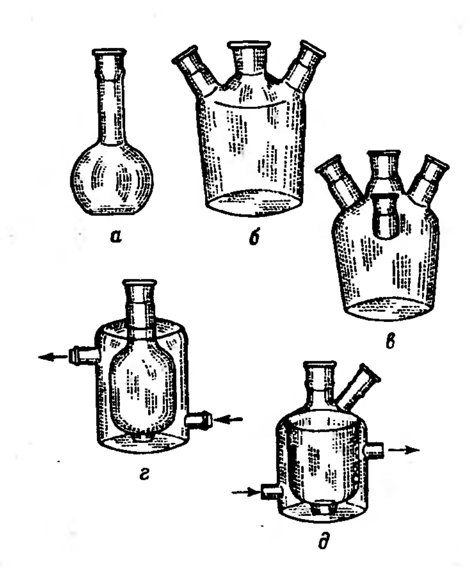


Рис. 19. Плоскодонные колбы: одно- (*а*), трех- (*б*) и четырехгорлые (*в*), с термостатирующими рубашками (*г*, *д*)

полняющей функции жидкостной бани, рекомендуют для очень многих синтезов. При этом не требуется специальный нагреватель, температура реакционной среды в колбе всегда постоянна и определяется температурой кипения жидкости в рубашке, имеющей боковой тубус для присоединения обратного холодильника (см. разд. 8.4). Температуру кипения жидкости выбирают в соответствии с условиями работы (табл. 18). Колба со стеклянным придонным фильтром (рис. 18, *г*) – многофункциональный прибор. Она позволяет после реакции отделять жидкую фазу от твердой и снабжена нижним запорным краном. Конструкции остальных колб (*д*, *е*) понятны из рис. 18.

Различные виды плоскодонных колб изображены на рис. 19. Они, как и круглодонные, могут иметь несколько горловин и термостатирующие рубашки (рис. 19, *г*, *д*). Достоинство таких колб – устойчивое положение на лабораторном столе.

Узкодонные колбы (рис. 20) могут иметь от одного до трех горл. Их применяют в тех случаях, когда при перегонке жидкости необходимо оставить небольшой ее объем или удалить из раствора жидкую фазу полностью, сконцентрировав сухой остаток в узкой части колбы.

Обычные конические колбы (рис. 21, *а*) носят название колб Эрленмейера. Они имеют, как правило, плоское дно, но горло

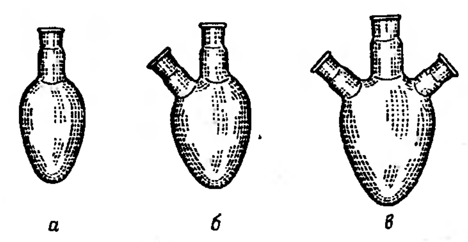


Рис. 20. Узкодонные колбы: одно- (*а*), двух- (*б*) и трехгорлые (*в*)

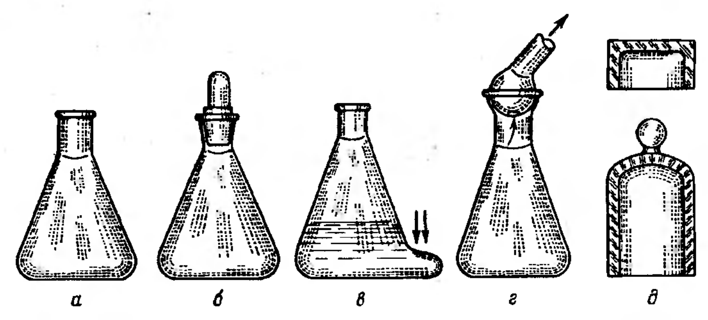


Рис. 21. Конические колбы: Эрленмейера (*а*), с притертой пробкой (*б*), Фрея (*в*) и с шаровым шлифом (*г*). Крышка для конических колб (*д*)

их может снабжаться пришлифованной пробкой (рис. 21, *б*) и даже иметь сферический шлиф (рис. 21, *г*), позволяющий поворачивать под нужным углом вставляемые в колбу трубки самого различного назначения. Колбы, не имеющие пришлифованного горла, закрывают колпачками (рис. 21, *д*), дающими возможность вращать колбу для перемешивания ее содержимого без опасности разбрызгивания. Основная область применения колб Эрленмейера – титриметрические методы анализа. Если анализируемая жидкость сильно окрашена и трудно установить точку эквивалентности, то в объемном анализе применяют колбы Фрея (рис. 21, *в*) с придонным выступом, позволяющим точнее определить момент изменения окраски раствора в более тонком слое жидкости.

Эрленмейер Рихард Август Карл (1825–1909) – немецкий химик-органик. В 1859 г. он предложил конструкцию колбы, получившей его имя.

Толстостенные конические колбы с боковым тубусом получили название колб Бунзена (рис. 22). Эти колбы предназначены для фильтрования под вакуумом. Толщина стенок колб составляет 3,0–8,0 мм, что позволяет выдерживать предельное ос-

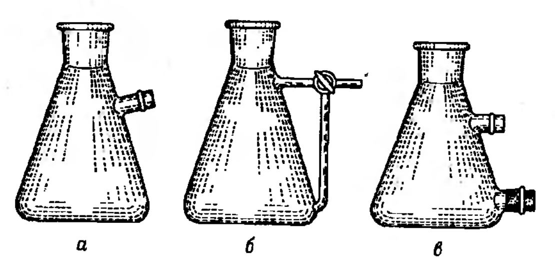


Рис. 22. Колбы Бунзена: обычная (*а*), с трехходовым краном (*б*) и с нижним спуском (*в*)

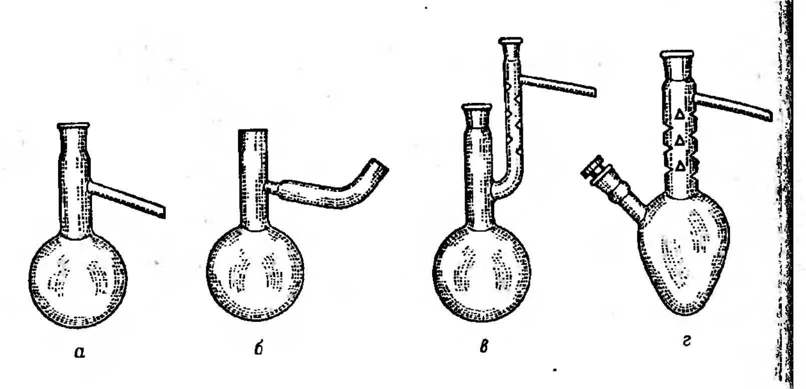


Рис. 23. Колбы для перегонки жидкостей: Вюрца (*а*), с саблеобразным отростком (*б*), Вигре (*в*) и Фаворского (*г*)

таточное давление не более 10 торр или 1400 Па. Вместимость колб колеблется от 100 мл до 5,0 л. Во время фильтрования колбы следует закрывать полотенцем или мелкой капроновой или металлической сеткой во избежание их разрыва, который обычно сопровождается разлетом осколков стекла. Поэтому перед работой колбу Бунзена надо внимательно осмотреть. Если в стекле будут обнаружены пузырьки или царапины на поверхности, то она для фильтрования под вакуумом непригодна.

При фильтровании больших количеств жидкости применяют колбы с нижним тубусом (рис. 22, *в*) для слива фильтрата. В этом случае перед сливом отключают водоструйный насос (см. разд. 10.8) и в колбу впускают воздух. Для удаления фильтрата без отключения вакуума используют колбы Бунзена с трехходовым краном (рис. 22, *б*).

Для перегонки жидкостей применяют весьма разнообразные по конструкции колбы. Наиболее простыми из них являются колбы Вюрца – круглодонные колбы с боковым отростком (рис. 23, *а*), к которому присоединяют холодильник (см. разд. 8.4). Для работы с жидкостями с высокой температурой кипения отросток должен быть расположен ближе к шарообразной части колбы. Легкокипящие жидкости перегоняют в колбах Вюрца с отростком, расположенным ближе к открытому концу горла. В этом случае в дистиллят попадает меньше брызг жидкости.

Вюрц Шарль Адольф (1817–1884) – французский химик, президент Парижской Академии наук.

Узкогорлая колба с внутренним диаметром горла 16±1 мм, вместимостью 100 мл и высотой горла 150 мм с боковым отростком как у колбы Вюрца, но расположенным почти по цен-

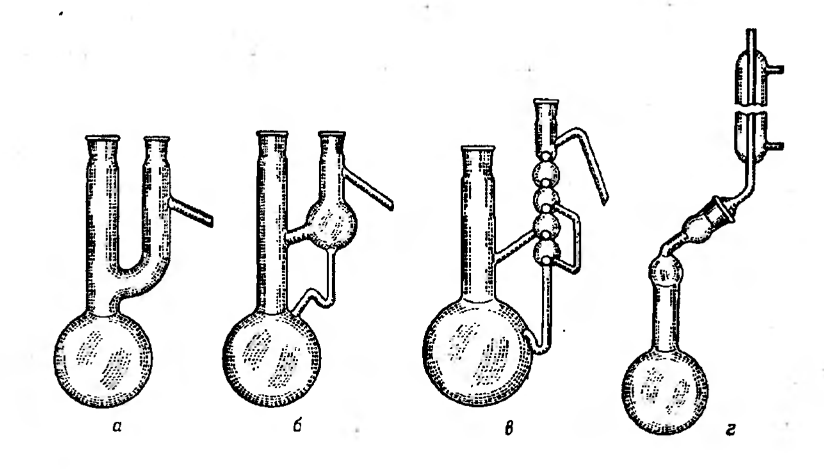


Рис. 24. Колбы для перегонки жидкостей: Клайзена (*а*), Арбузова (*б, в*) и Стоута и Шуэтта (*г*)

тру горла колбы, получила название колбы Энглера. Ее применяют для перегонки нефти с целью определения выхода нефтяных фракций.

Энглер Карл Оствальд Виктор (1842–1925) – немецкий химик-органик, предложил теорию происхождения нефти из жира животных.

Колбы с саблеобразным отростком (рис. 23, *б*) применяют для перегонки или сублимации легко застывающих и легко конденсирующихся веществ. Саблеобразная трубка служит одновременно воздушным холодильником и приемником конденсата или десублимата.

Колба Вигре (рис. 23, *в*) имеет отросток-дефлегматор, позволяющий частично сконденсировать пар жидкости, имеющей более высокую температуру кипения, чем остальные компоненты перегоняемого вещества, и тем самым обогатить пар низкокипящим компонентом. Такая колба облегчает разделение перегоняемой жидкости на фракции (см. разд. 8.4). У колбы Фаворского (рис. 23, *г*) горло превращено в дефлегматор елочного типа, имеющий по окружности конусные углубления под углом 30° к оси горла. Углубления расположены по окружности горла в шахматном порядке и при просмотре в торец горла просвета не видно. Колбу также применяют для фракционированной перегонки жидкостей.

Колба Клайзена (рис. 24, *а*) имеет две горловины, одна из них снабжена отростком для присоединения холодильника. В горловину с отростком помещают термометр, а в осевую горловину вставляют длинный капилляр, оттянутый конец которого

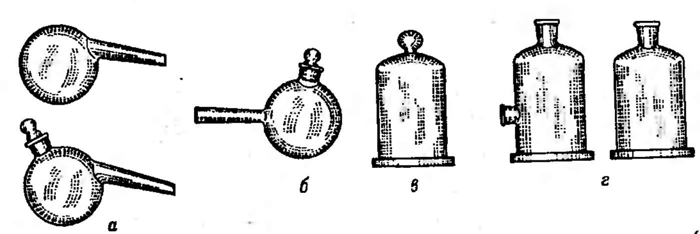


Рис. 25. Реторты (*а*) и приемник дистиллята (*б*), колпаки (*в*) и колокола (*г*)

должен быть погружен в перегоняемую жидкость почти до дна колбы. Капилляр необходим для введения воздуха во время вакуумной перегонки (см. разд. 8.4), чтобы смягчить толчки и удары кипящей жидкости.

Фаворский Алексей Евграфович (1860–1945) – русский химик-органик. Один из основателей химии ацетиленовых соединений.

Клайзен Людвиг (1851–1930) – немецкий химик-органик. В 1893 г. предложил для вакуумной перегонки колбу, названную его именем.

Колба Арбузова (рис. 24, *б, в*) – это усовершенствованная колба Клайзена. Такая колба сводит к минимуму возможность попадания жидкости из колбы в холодильник и приемник, так как оба горла колбы соединены между собой и в случае внезапного вскипания жидкость выбрасывается в шарообразную часть правого горла (см. рис. 24, *б*) и стекает обратно в колбу. В колбе типа *в* правое горло превращено в шариковый дефлегматор. Находящиеся на дне каждого шарика стеклянные бусинки перекрывают отверстия и увеличивают контакт пара со стекающим конденсатом (флегмой) за счет необходимости пробулькивания пара через флегму. При этом пар обогащается более летучим компонентом, а флегма – менее летучим.

Арбузов Александр Ерминингельдович (1877–1968) – русский химик-органик. Основоположник химии фосфорорганических соединений.

Если необходимо осуществить быстрый переход от кипячения раствора с обратным холодильником (см. разд. 2.7) к перегонке, то применяют колбу Стоута и Шуэтта (рис. 24, *г*) с вращающимся в шлифе холодильником.

Реторты (рис. 25, *а*) – старая алхимическая посуда, применявшаяся в средние века для получения серной и азотной кислот. Вместимость реторт обычно составляет 2–3 л. Сейчас реторты применяют для перегонки жидкостей с высокой температурой кипения, легко конденсирующихся уже при воздушном охлаждении. Реторты снабжают специальными приемниками конденсата (рис. 25, *б*). Верхний тубус с пробкой у реторт служит для их загрузки, введения термометра или для дозирования жидкостей в процессе перегонки. Его используют и для очистки реторт.

2.2. Колокола, колпаки, склянки и пробирки

Колокола (рис. 25, *в*) – сосуды с толстыми стенками (3,0–6,0 мм) и пришлифованной нижней частью, снабженной фланцем. Шлиф притирают к толстому плоскому стеклу и смазывают для герметичности. Применяют колокола для демонстрационных опытов в больших аудиториях, когда возможно выделение вредных веществ в виде аэрозоля. Экспериментаторы используют колокола для контрольных опытов с легко возгорающимися веществами.

Колпаки (рис. 25, *г*) выпускают двух видов: с одним или двумя тубусами. Они, как и колокола, имеют толстые стенки и пришлифованную нижнюю часть без дна. Тубусы у колпаков нужны для создания в них вакуума, введения реагентов, удаления продуктов реакции. Колпаки позволяют проводить визуально наблюдаемые реакции с небольшими порциями веществ в случае подозрения на их способность к воспламенению, взрыву и выделению ядовитых газов.

Склянки – сосуды разнообразного назначения – от сосудов для хранения твердых и жидких веществ (рис. 26) до сосудов, применяемых для получения и очистки газов.

В полиэтиленовых и полипропиленовых сосудах (рис. 26, *б*) хранят гидроксиды щелочных металлов и фтороводородную кислоту, вставляя в горло банки под пробкой-крышкой небольшой полиэтиленовый конус с фланцем, опирающимся на бортик горла (рис. 26, *е*). Такая пробка под крышкой банки улучшает ее герметизацию. В микрососудах (рис. 26, *в*) вместимостью 1–2 мл хранят пробы перед анализом, особо ценные вещества (порошки золота, платины, серебра, биопрепараты и

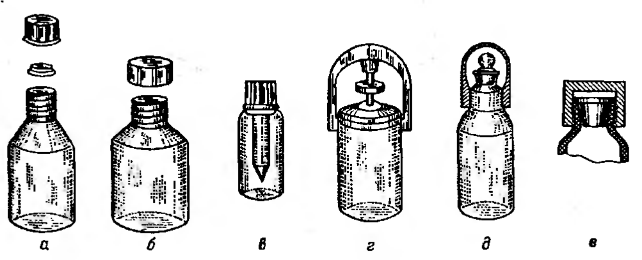


Рис. 26. Сосуды для хранения веществ: стеклянные с герметизирующей прокладкой (*а*), полиэтиленовый (*б*), стеклянные микрососуды (*в*), сосуд для хранения веществ под небольшим давлением (*г*), склянки с защитным пришлифованным колпаком (*д*) и с пробкой-прокладкой (*е*)

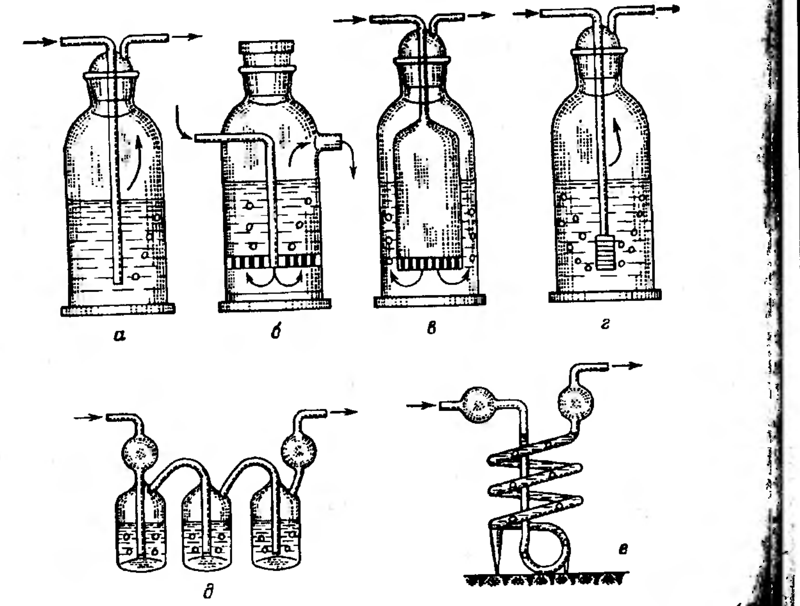


Рис. 27. Склянки Дрекселя: обычная (*а*), с пористым стеклянным диском (*б*), широкой трубкой (*в*) и стеклянным фильтром (*г*). Кали-аппараты Гейслера (*д*) и Винклера (*е*)

т.п.). В склянках с пришлифованным стеклянным колпачком (рис. 26, *д*) рекомендуют хранить летучие чистые кислоты, аммиак, ртуть, мышьяк, гидриды металлов и др.

Хранение веществ под небольшим избыточным давлением осуществляют в склянках (рис. 26, *г*), крышка которых прижата к верхней кромке струбциной. Между верхней кромкой сосуда и крышкой прокладывают резиновое или полимерное кольцо для герметизации сосуда.

Для очистки газов (см. разд. 10.3) и в качестве предохранительных сосудов применяют склянки Дрекселя, Мюнке, Тищенко, Салюцо–Вульфа и безымянных авторов.

Склянку Дрекселя (рис. 27, *а*) наиболее часто применяют в лабораторной практике. Промывную жидкость наливают в склянку до 1/2 ее высоты, а трубку, доходящую почти до дна склянки, присоединяют к источнику газа. Более эффективное промывание газа достигается либо созданием перегородки внизу склянки из пористого стекла (рис. 27, *б*), либо приплавлением к нижнему концу центральной трубки пластинки или цилиндра из пористого стекла (рис. 27, *в*, *г*), которая обеспечивает тонкое дробление пузырьков газа. Например, стеклянный фильтр № 2

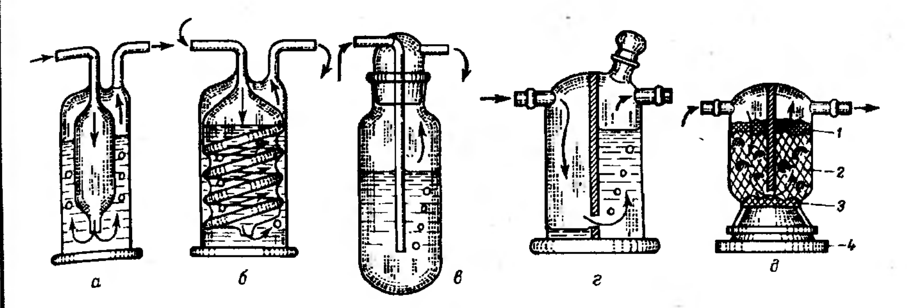


Рис. 28. Склянки для очистки газов: Мюнке (*а*), с винтообразной трубкой (*б*), пробирочная (*в*), Тищенко для жидкостей (*г*) и для твердых реагентов (*д*):
д: *1*, *3* – стеклянная вата; *2* – гранулы поглотителя; *4* – пробка

разбивает поток газа в концентрированной серной кислоте до пузырьков размером 1,0–1,3 мм. Правда, в таких склянках Дрекселя должно быть создано значительно более высокое дополнительное давление проходящего газа или образован вакуум в конце системы. Дефект стеклянных пористых пластинок – загрязнение проходящего газа мелкодисперсной жидкой фазой (туманом), захваченной мелкими пузырьками из промывной жидкости.

Для щелочных водных растворов применяют склянки Дрекселя, изготовленные из полиэтилена и полипропилена. Центральная трубка таких склянок оканчивается пористым фторопластовым или полипропиленовым патроном.

Для облегчения фильтрации газа через пористую стеклянную перегородку ее делают широкой (рис. 27, *б*, *в*).

Дрексель Эмиль (1843–1897) – немецкий химик и физиолог.

К поглотительным склянкам относят и кали-аппараты Гейслера (рис. 27, *д*) и Винклера (рис. 27, *е*), применяемые в элементном количественном анализе органических соединений для определения содержания CO_2 в продуктах сжигания пробы. В такие сосуды для поглощения CO_2 наливают водный раствор КОН, отсюда и их название.

Кали-аппараты до и после поглощения CO_2 взвешивают. Поэтому их размеры должны позволять размещать сосуды на чашке аналитических весов.

Гейслер Генрих (1814–1879) – немецкий стеклодув, фабрикант, конструктор многих лабораторных приборов.

Склянка Мюнке (рис. 28, *а*) имеет вместо центральной трубки цилиндрический сосуд и поэтому при уменьшении давления со стороны подачи газа жидкость заполняет этот сосуд и не пе-

ребрасывается в ту часть прибора, откуда поступает газ. Падение давления и появление вакуума особенно часто случается в приборе, в котором газ получают при термическом разложении вещества (см. разд. 10.1). Склянка Мюнке выполняет таким образом две функции: очистки газа и предохранения прибора от переброса к нему поглотительной жидкости.

Склянка с винтообразной центральной трубкой (рис. 28, *б*) способствует увеличению времени контакта каждого пузырька газа, проходящего через жидкость, с растворенным в ней реагентом. Пузырьки газа, поднимаясь по винтообразной спирали, проходят в этой склянке более длинный путь, чем в обычных склянках Дрекселя. Одновременно такая склянка является и предохранительной, как склянка Мюнке. Склянки с винтообразной центральной трубкой применяют при скорости потока газа не более 60 л/ч. При такой скорости происходит раздельное движение пузырьков газа по спирали.

При небольших количествах очищаемого газа и небольшом содержании в нем сравнительно легко удаляемых примесей применяют склянки пробирочного типа *в* с диаметром 20–25 мм и высотой до шлифа от 100 до 150 мм. Иногда такие склянки при помощи резиновых шлангов объединяют в батарею, состоящую из трех и более последовательно соединенных сосудов.

Склянки Тищенко (рис. 28, *г*, *д*) можно использовать как для жидких, так и для твердых реагентов. Жидкость в склянку Тищенко (рис. 28, *г*) наливают на 1/4 ее высоты. Очищаемый газ проходит в такой склянке через отверстие в нижней части перегородки, и при появлении вакуума со стороны источника газа жидкость из правого отделения просто перетекает в левое, а газ повторно очищается. В склянке Тищенко для твердых веществ (рис. 28, *д*) внутренняя перегородка немного не доходит до нижней пришлифованной пробки, которая служит дном склянки.

Чтобы заполнить склянку Тищенко гранулами поглотителя *2*, ее переворачивают пробкой *4* вверх и вставляют в каждое отделение по тампону из стеклянной (асбестовой или полимерной) ваты *1*, закрывающему боковые отростки. После этого в каждое отделение насыпают поглотитель до нижней кромки перегородки. Затем сверху укладывают небольшой слой такой же ваты *3* для предохранения шлифа от попадания мелких частичек реагента, вставляют пробку *4*, предварительно смазав шлиф, и переворачивают склянку в рабочее положение. Верхние тампоны служат для предотвращения уноса мельчайших частиц твердой фазы с проходящим газом.

Тищенко Вячеслав Евгеньевич (1861–1941) – русский химик-органик.

Рис. 29. Склянки Салюцо–Вульфа: двухтубусная (*а*), двухтубусная с нижним спуском (*б*) и трехтубусная с нижним спуском (*в*)

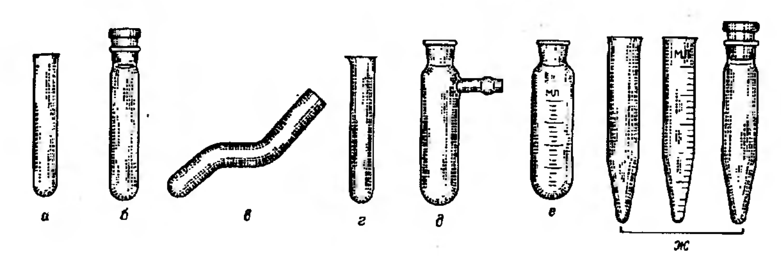


Рис. 30. Пробирки: простые (*а*), с пришлифованной пробкой (*б*), изогнутые (*в*), с носиком (*г*), для вакуумного фильтрования (*д*), градуированные (*е*) и центрифужные (*ж*)

Склянки Салюцо–Вульфа изготавливают из толстостенного стекла (2,5–3,0 мм) с различным числом тубусов (горловин): двухтубусные (рис. 29, *а*), двухтубусные с нижним спуском (рис. 29, *б*) и трехтубусные с нижним спуском (рис. 29, *в*) и без него. Эти склянки применяют для самых разнообразных целей: получения и промывки газов (см. разд. 10.1 и 10.3), в качестве предохранительных сосудов перед водоструйным насосом (см. разд. 10.8), для хранения чистой воды и титрованных растворов, дозаторов жидкостей (см. разд. 8.1) и т.п.

Салюцо Анджело (1734–1800) – итальянский химик.
Вульф Питер (1727–1803) – немецкий химик.

Пробирки – наиболее простая химическая посуда для проведения качественных препаративных работ (рис. 30).

Если пробирку с ее содержимым нужно нагреть, то ее зажимают в держателе (см. рис. 14, *з*). При нагревании открытый конец пробирки должен быть обращен в сторону от работающего и его соседей по столу или вытяжному шкафу. Нагревать пробирку следует осторожно – только конец, заполненный жидкостью, пламя газовой горелки не должно касаться той части стенки пробирки, около которой находится поверхность жидкости. При появлении первых признаков закипания ее следует вынести из зоны нагрева и через 3–5 с снова нагреть, по-

вторяя эту операцию до получения нужного эффекта. В противном случае в результате внезапного вскипания содержимое пробирки может быть выброшено, а сама пробирка – лопнуть.

Для разложения твердых веществ, состав и свойства которых мало известны, применяют изогнутые пробирки (рис. 30, *в*). При выделении жидкости или возгонке в средней части такой пробирки, если ее держать наклонно, как показано на рисунке, появляется либо конденсат, либо десублимат.

Пробирки для центрифугирования имеют, как правило, коническое дно (рис. 30, *ж*). Механическая прочность таких пробирок особенно важна, и перед размещением их в центрифуге следует пробирки внимательно осмотреть. На их поверхности не должно быть царапин, пятен, воздушных волосков и т.п.

2.3. Промывалки, эксикаторы и сосуды Дьюара

Промывалки – это сосуды, позволяющие направить тонкую струю жидкости на осадок для его промывки на фильтре или для его смывания со стенок стакана или фильтра (рис. 31). Промывалки применяют также и для удаления загрязнений со стенок сосудов перед работой. При использовании промывалок типов *а* и *б* в короткую трубку тем или иным способом вдувают чистый воздух для создания избыточного давления в сосуде, при этом из суженного конца длинной центральной трубки выбрасывается струя жидкости. Обычно на короткую трубку для вдувания воздуха надевают резиновую грушу или резиновую трубку, по которой поступает чистый воздух. Применяют и резиновую грушу со специальным клапаном, одетую прямо на горло колбы с небольшим отверстием (рис. 31, *в*).

Когда нужно промыть осадок нагретой жидкостью, то применяют стеклянные промывалки (рис. 31, *а–в*), которые ставят либо на электрическую плитку, либо на асбестированную сетку (см. рис. 14, *а*), обогреваемую газовой горелкой. В этом случае на горло промывалки надевают слой теплоизоляции (рис. 31, *б*), чтобы можно было брать ее руками (например, асбестовый шнур) или используют специальный захват (см. рис. 14, *г*). Для промывалок типа *в* тепловой защитой служит резиновая груша.

Широкое распространение получили промывалки из полимерных материалов (рис. 31, *г*). Сжимая рукой эластичный баллон такой промывалки, можно получить струю жидкости нужной силы. Центральная трубка промывалки приварена к крышке и удаляется вместе с ней при заполнении сосуда жидкостью.

Эксикаторы – толстостенные стеклянные или из полимерных материалов сосуды с пришлифованной крышкой для высушивания и хранения веществ, легко поглощающих влагу из воздуха.

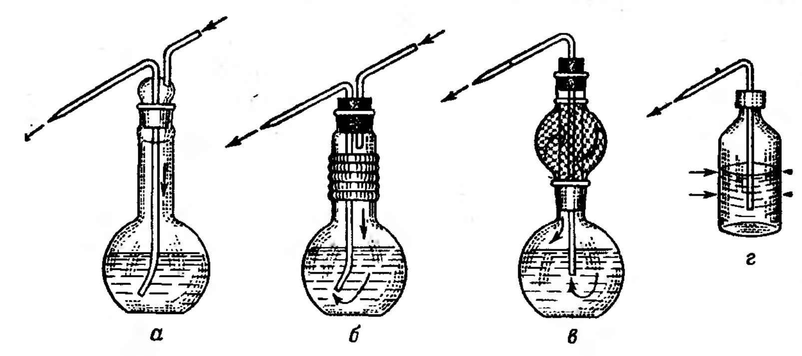


Рис. 31. Промывалки: стеклянная со шлифом (*а*), с резиновой пробкой и термоизоляцией горла (*б*), с резиновой грушей (*в*) и полиэтиленовая (*г*)

Все эксикаторы имеют перфорированный фарфоровый диск *3*, покрытый с одной стороны глазурью. На диске размещаются сосуды *6* с высушиваемыми веществами (рис. 32, *а, б*). Эксикаторы подразделяют на эксикаторы Шейблера (рис. 32, *а*) и вакуум-эксикаторы (рис. 32, *б*).

Чтобы открыть эксикатор Шейблера, надо с некоторым усилием сдвинуть в сторону крышку, после чего она легко снимается. При переносе эксикатора его берут двумя руками за верхнюю кромку цилиндрической части корпуса, чтобы большие пальцы рук поддерживали крышку. Некоторые фирмы выпускают стальные запорные кольца (рис. 32, *д*), соединяющие плотно крышку с корпусом.

Осушитель *4* вносят в эксикатор в чашках, а не насыпают его на дно. Выбор осушителя (см. в разд. 7.2). Осушитель следует менять не реже одного раза в месяц. Если в эксикатор ставят горячие чашки или тигли, то крышку необходимо в течение 5–15 с немного сдвигать вправо-влево, прижимая ее к корпусу, тогда нагретый воздух сможет выйти из эксикатора. Иначе крышка может приподняться, соскользнуть и разбиться. После двух-трех движений крышки ее окончательно притирают. При остывании воздуха внутри эксикатора создается небольшой вакуум, и крышка держится очень плотно.

Вакуум-эксикаторы (рис. 32, *б–г*) позволяют быстрее и полнее удалять влагу из высушиваемого вещества. В них, как правило, выдерживается в течение суток предельное остаточное давление не более 50 торр (6,7 кПа). При хорошем шлифе и правильно выбранной смазке (см. разд. 1.7) давление в вакуум-эксикаторе может оставаться в течение суток при периодическом (два-три раза) включении водоструйного насоса (см. разд. 10.8) на уровне 15–20 торр (не выше 3 кПа).

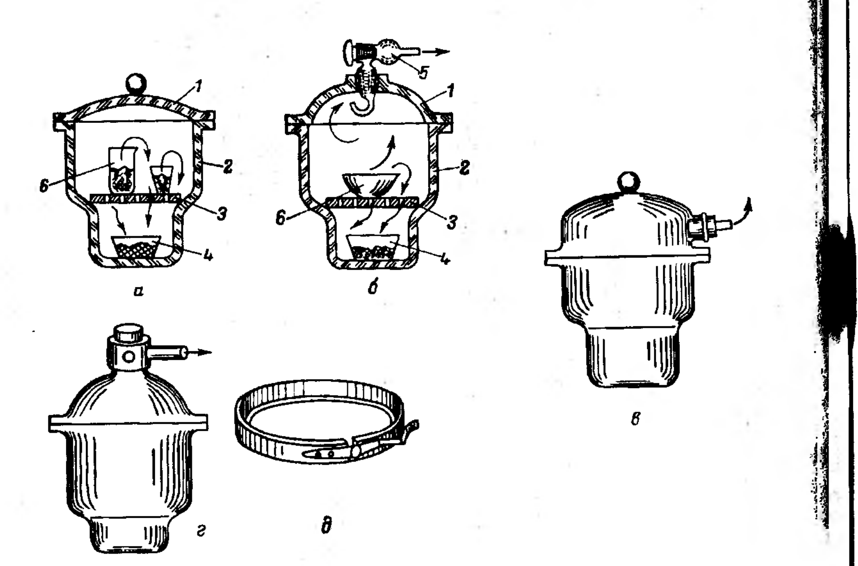


Рис. 32. Эксикатор Шейблера (*а*), стеклянный вакуум-эксикатор (*б*), эксикаторы из полиэтилена (*в*) и с уплотняющим резиновым кольцом (*г*). Стальное запорное приспособление (*д*):
1 – крышка; *2*– корпус; *3* – перфорированный фарфоровый круг; *4* – осушитель; *5* – вакуумный кран; *6* – высушиваемое вещество

Чтобы снять крышку вакуум-эксикатора, сначала надо впустить в него воздух, осторожно приоткрывая кран *5*, иначе струя врывающегося воздуха может разбросать высушенное вещество. После этого крышку снимают так же, как и в эксикаторе Шейблера.

Вакуум-эксикатор, изготовленный из полимерных материалов (рис. 32, *в, г*), имеет полипропиленовый корпус и прозрачную высокую крышку из поликарбоната с двумя тубусами в верхней или боковой части крышки, которая, как и у стеклянных эксикаторов, пришлифована. Шлиф со смазкой выдерживает вакуум около 1 кПа в течение суток. Боковой вакуумный кран изготовлен из тефлона. Внутренний перфорированный диск выполнен из полипропилена.

Сосуды Дьюара (рис. 33, *а, б*) **и Вейнгольда** (рис. 33, *в*) – это двухстенные и многостенные сосуды с вакуумированным пространством между стенками. Их применяют для хранения жидких газов. Чтобы защитить сосуды от теплоизлучения, их внутренние стенки посеребрены или покрыты медью. В сосудах Дьюара и Вейнгольда теплообмен осуществляется практически за счет лучеиспускания и теплопроводности вдоль стенок. Для уменьшения степени испаряемости жидкого газа сосуды делают

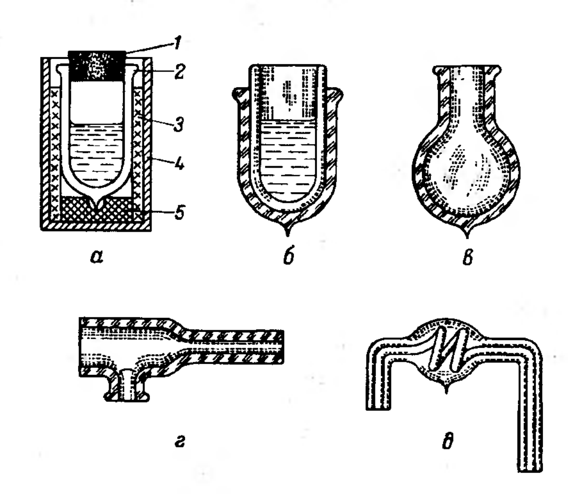


Рис. 33. Сосуды Дьюара (*а, б*), Вейнгольда (*в*), трубки (*г*) и сифон Дьюара (*д*):
1 – пробка; *2* – сосуд Дьюара; *3* – теплоизоляция; *4* – корпус; *5* – пенопластовая опора

трехстенными (см. рис. 33, *б*) и многостенными. Их изготавливают из термостойкого стекла (см. разд. 1.1) или из металла. Пространство между стенками эвакуируют до 0,001 Па у сосудов из стекла и до 0,01 Па у сосудов из металла. Для уменьшения испарения жидкого газа горло сосуда делают узким и высоким. Верхнее отверстие обычно закрывают для уменьшения потерь газа пенопластовой пробкой, не препятствующей улетучиванию испаряющегося газа.

Стеклянные сосуды Дьюара устанавливают в пластмассовом корпусе *4* (см. рис. 33, *а*), между стенками сосуда и корпуса размещают гофрированный картон *3* (поролон, войлок или пробковую крошку, см. разд. 6.12), а нижнюю часть сосуда опирают на пенопластовую или резиновую пробку *5* с небольшим отверстием по центру.

Перед заполнением жидким газом сосуды Дьюара должны быть совершенно сухими, иначе возможен взрыв сосуда. Сначала в них наливают небольшое количество жидкого газа и ждут, когда движение жидкости на дне сосуда прекратится. Затем легкими кругообразными движениями сосуда охлаждают все его внутренние стенки. Только после этого осторожно проводят дальнейшее наполнение сосуда.

Дьюар Джеймс (1842–1923) – английский химик и физик. В 1892 г. сконструировал сосуд, получивший его имя. Он впервые превратил водород в жидкое и твердое вещество.

Для переливания жидких газов на небольшие расстояния применяют трубки Дьюара (рис. 33, *г*).

Переливают жидкий газ из одного сосуда в другой при помощи сифона (см. разд. 2.5). Однако при использовании обычных сифонов теряется много газа, а сифон во время переливания снаружи покрывается толстым хлопьевидным слоем снега. Поэтому для переливания жидких газов применяют сифоны Дьюара (рис. 33, *д*). Такой сифон представляет собой двухстенную вакуумированную и посеребренную изнутри трубку. Так как внутренняя трубка охлаждается, а наружная остается теплой, для снятия напряжений из-за сжатия внутренней трубки в горизонтальной части сифона делают расширение, в котором внутреннюю трубку выполняют в виде спирали.

2.4. Краны, зажимы, клапаны, затворы и каплеуловители

Запорные приспособления разного вида являются ответственными узлами приборов и установок. Они дают возможность регулировать потоки газов и жидкостей, поддерживать вакуум или избыточное даление, предотвращать контакты контролируемой фазы с окружающей средой. От их надежности часто зависит правильность химического анализа и качество синтезируемого вещества.

Краны. Простые пробковые краны одноходовые и многоходовые приведены на рис. 34. Краны такого типа могут быть стеклянными (рис. 34, *а–в*) и с фторопластовой пробкой (рис. 34, *г*). Чтобы знать направление отверстия в пробке крана, на его ручке либо делают шлиц, либо один конец ручки сужают в виде указателя. Отверстие в пробке крана не должно быть больше отверстия в приплавленных трубках, иначе в теле пробки образуется внутренний карман, где скапливается смазка и грязь, увеличивающие возможность протекания крана.

Пробковые стеклянные краны требуют тщательного смазывания пришлифованных поверхностей. Перед смазыванием очищают от поверхностных загрязнений муфту (втулку) и пробку (кёрн), после чего их нагревают до температуры 30–40 °С. Смазку (см. разд. 1.7) наносят на пробку деревянной или стеклянной палочкой тонкими кольцами по окружности середин верхней и нижней половин пробки. Оба кольца смазки соединяют тонкой полоской смазки в месте, наиболее удаленном от каналов пробки. Затем пробку вставляют в слегка нагретую муфту так, чтобы кран был открытым. После этого с нажимом немного поворачивают пробку то в одну, то в другую сторону, не закрывая крана. Лишь после того, как смазка равномерно распределится между пришлифованными поверхностями, не оставляя ни одного пузырька воздуха, пробку можно повернуть кругом. В этом случае кран будет полностью смазан.

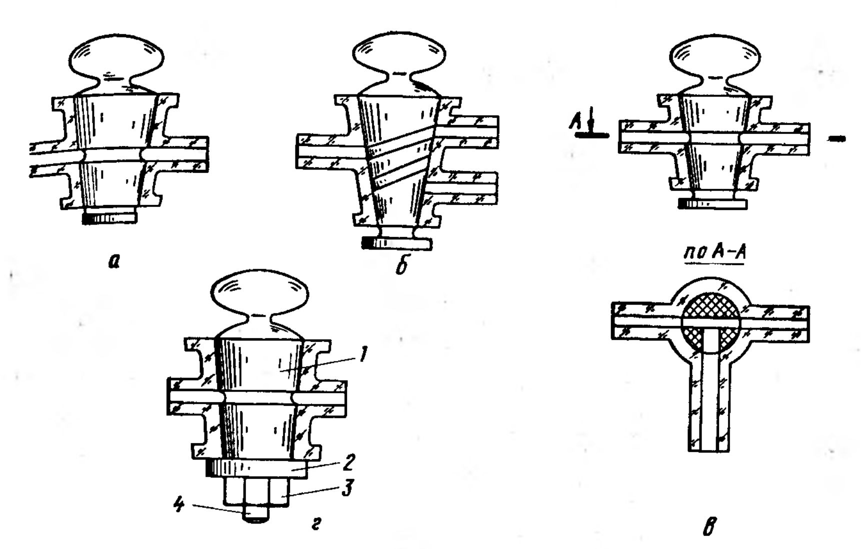


Рис. 34. Пробковые краны: стеклянные одно- (*а*), двух- (*б*), трехходовые (*в*) и с фторопластовой пробкой (*г*):

1 – пробка из фторопласта; *2* – шайба; *3* – гайка из фторопласта; *4* – нарезной конец пробки

В готовом к употреблению кране пробку привязывают прочной ниткой к муфте крана, чтобы она не потерялась во время хранения. Пробки от других кранов применять не рекомендуется, хотя на первый взгляд они могут и подходить. Новые пробки надо заново притирать к муфте.

Для очистки каналов в пробке и приваренных к муфте трубках применяют тонкие волосяные щеточки ("ерши") длиной около 100 мм или тонкие деревянные палочки, обернутые небольшим кусочком батиста или другой тонкой и прочной ткани. Использовать вату не следует, поскольку в канале могут остаться волокна.

Пробковые стеклянные краны, приведенные на рис. 34, особенно трехходовые, нельзя применять для вакуумных линий. Они часто не гарантируют от протечки газа между каналами пробки.

Изменение расхода газа с помощью таких кранов более или менее точно регулируют постукиванием деревянной палочкой о ручку крана. Быстро и точно регулировать расход газа (см. разд. 10.7) вращением крана, даже очень осторожным, не удается.

Краны со стеклянной муфтой и фторопластовой пробкой (рис. 34, *г*) применяют при работе с агрессивными веществами, когда недопустимо использование смазки. Такой кран закрывается без заедания и рывков, поскольку фторопласт имеет

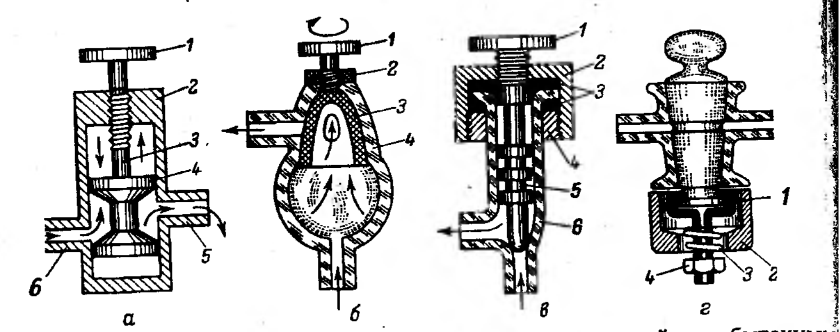


Рис. 35. Фторопластовый (*а*) и стеклянные краны для линий с избыточным давлением (*б – г*):

а: *1* – ручка; *2* – корпус; *3* – шток; *4* – пробка; *5, 6* – трубки;
б: *1* – ручка; *2* – предохранительная шайба с нарезкой; *3* – пробка; *4* – корпус;
в: *1* – ручка; *2* – металлическая гайка; *3* – прокладки; *4* – нарезная втулка; *5* – фторопластовый шток; *6* – стеклянный корпус;
г: *1* – алюминиевый колпачок; *2* – обойма; *3* – пружина; *4* – гайка

очень низкий коэффициент трения (см. разд. 1.3). Надо только следить, чтобы гайка *3* надежно закрепляла пробку в стеклянной муфте. Фторопласт обладает некоторой текучестью, поэтому при эксплуатации кранов с фторопластовой пробкой надо время от времени подтягивать гайку *3*, а следовательно, резьба на конце пробки *4* должна иметь некоторый запас.

При тщательной обработке пробки и муфты крана типа *г* (рис. 34) и применении прокладок под шайбой *2* из силиконовой резины, кран может выдерживать вакуум порядка 10 торр (0,01 Па).

Существует много видов *кранов для линий с избыточным давлением* (рис. 35). В кране типа *а* корпус *2* и пробку *4* вырезают из куска фторопласта. В корпусе справа и слева делают резьбовые отверстия, в которые вворачивают фторопластовые трубки *5* и *6*. Пробка *4* имеет вид катушки с широкими кромками, перекрывающими отверстия в муфте. Перемещают пробку при помощи штока *3* с винтовой нарезкой медленным вращением ручки *1*.

Для линий с небольшим избыточным давлением (порядка 0,1 МПа) применяют также стеклянные краны с фторопластовой пробкой (рис. 35, *б, г*). В кране типа *б* избыточное давление прижимает полую пробку *3* к стеклянным стенкам корпуса *4*, что создает необходимую герметичность. На штоке ручки *1* крана имеется винтовая нарезка, по которой перемещается предохранительная шайба *2*, фиксирующая положение пробки.

Обычные пробковые краны, работающие под давлением, не превышающем 300 торр (около 40 кПа), нуждаются только в закреплении пробки. В противном случае давление вытолкнет ее. Для закрепления пробки достаточно надеть на нижнюю часть пробки, имеющей углубление, резиновое кольцо.

При большем давлении на нижней части пробки располагают алюминиевый колпачок *1* (рис. 35, *г*), состоящий из двух половин. В верхней части колпачок имеет кольцевые выступы, вставляемые в канавку нижней части стеклянной пробки. Поверх колпачка надевают обойму *2* из полиметилметакрилата или фторопласта-4 (см. разд. 1.3), упирающуюся в корпус крана, а на низ колпачка навинчивают гайку *4*. Между обоймой и гайкой размещают стальную пружину *3*, прижимающую пробку крана к корпусу.

Хорошо держит избыточное давление кран типа *в* (рис. 35), фторопластовая пробка *5* которого составляет одно целое с ручкой *1* и имеет несколько поршневых колец, скользящих по стенке стеклянного корпуса. В верхней части пробка снабжена винтовой нарезкой, позволяющей перемещать ее при вращении ручки *1* в металлической гайке *2*. С помощью такого крана можно при отсутствии смазки производить достаточно точную регулировку потоков газа или жидкости. Вакуумная плотность крана достигает давления порядка 10^{-6} торр ($\approx 10^{-4}$ Па).

Вакуумные краны имеют под пробкой небольшую сферическую камеру, являющуюся продолжением муфты (рис. 36, *а–д*). Пробку таких кранов делают чаще всего полой. Вакуумные краны с полой пробкой получили название *кранов Шиффа*. Они автоматически герметизируются под действием наружного атмосферного давления, прижимающего пробку к муфте.

Шифф Хуго Йозеф (1834–1915) – итальянский химик-органик и аналитик.

Вакуумные краны могут быть одноходовыми (рис. 36, *а, в*) и многоходовыми (рис. 36, *б, г*). Последние удобны в работе, но менее герметичны.

Одноходовые краны Шиффа, впаянные в установку и смазанные вакуумной смазкой (см. разд. 1.7), способны поддерживать вакуум до 0,001 Па.

Пробки вакуумных кранов должны быть тщательно пришлифованы к муфтам и смазаны вакуумной смазкой. Смазку наносят так же, как и на стеклянные пробковые краны. Смазанные пришлифованные поверхности должны быть прозрачными, а каналы в пробке – свободными от смазки.

Поворачивать вакуумные краны следует мягко и не слишком быстро, чтобы не превысить скорость течения смазки, иначе пленка смазки разорвется. Неизбежным последствием быстрого поворота пробки является образование желобков и каналов в смазке, нарушающих герметичность крана. Если в смазке по-

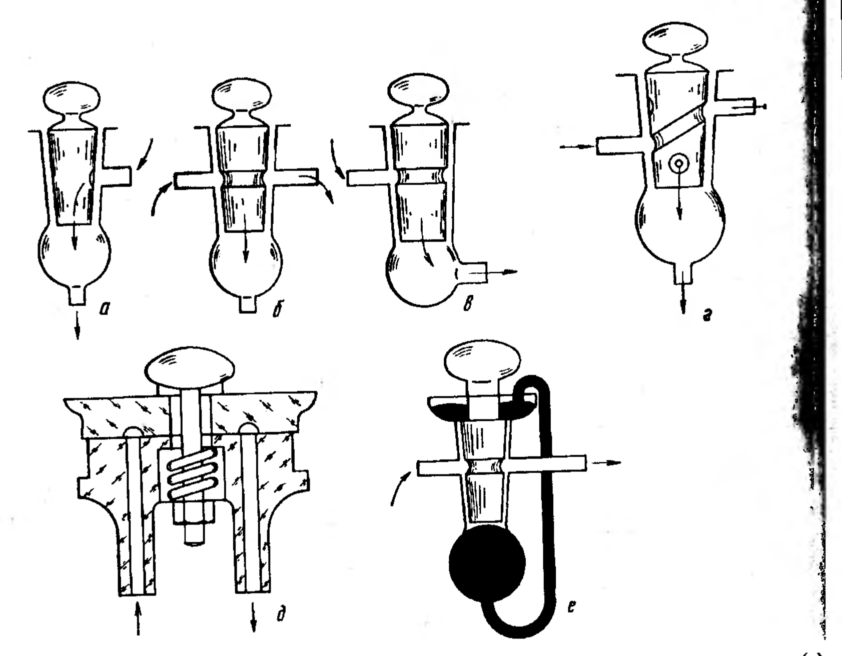


Рис. 36. Вакуумные краны: одноходовые (*а, в*), двухходовые (*б*), трехходовые (*г*), фланцевые (*д*) и с ртутным затвором (*е*)

явились разрывы, следует помыть кран и повторно нанести порцию смазки. Для удаления смазки на каучуко-парафиновой основе применяют бензин, тетрахлорид углерода или трихлорэтилен. Силиконовую смазку и кель-F снимают кусочком плотной ткани (батист), смоченной диэтиловым эфиром.

Вакуумные краны с ртутным затвором (рис. 36, *е*) смазывают графитом. Вакуумированный сосуд объемом в 100 мл, закрытый вакуумным краном с ртутным затвором и графитовой смазкой, сохраняет вакуум в течение одного-двух месяцев.

В последнее время широкое распространение получили фланцевые вакуумные краны (рис. 36, *д*). Такой кран состоит из двух стеклянных тщательно пришлифованных друг к другу дисков. Нижний диск является корпусом крана и имеет два канала. Верхний диск представляет собой ручку поворота крана с двумя дугообразными канавками, расположенными над каналами корпуса. Поворачивая верхний диск, можно регулировать размер проходного отверстия в нижнем диске. Краны подобного типа дают возможность поддерживать вакуум до 0,001 Па, и могут работать без смазки и не заклиниваться.

Зажимы применяют для регулирования потоков газа и жидкости по шлангам и для закрепления шлифов. Зажимы для

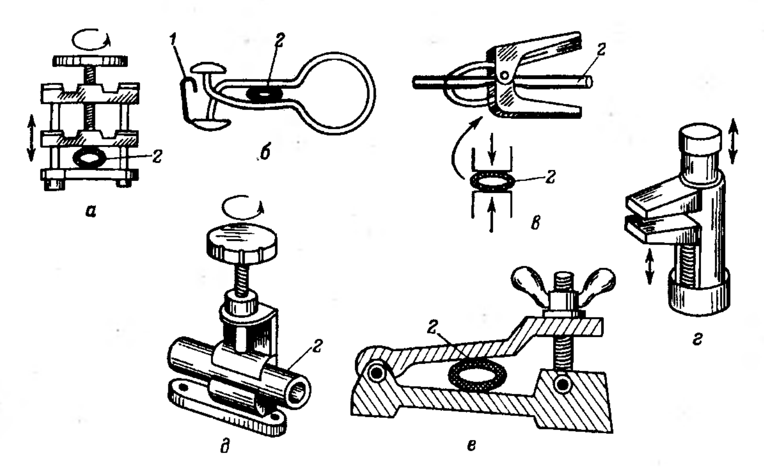


Рис. 37. Зажимы для шлангов: Гофмана (*а*), Мора (*б*); пружинные (*в, г*) и стационарные винтовые (*д, е*):
1 – крючок; *2* – резиновый шланг

шлангов приведены на рис. 37. Традиционными являются зажимы Гофмана и Мора (рис. 37, *а, б*). Для использования винтового зажима Гофмана шланг *2* помещают между средней подвижной планкой и нижней, которую затем защелкивают за стойку. После этого винтом опускают среднюю планку до необходимого сжатия шланга. Зажим Гофмана удобен тем, что его можно надеть на шланг уже собранного прибора, при этом нет необходимости оставлять свободным один из концов шланга. При работе с пружинным зажимом Мора конец шланга необходимо оставлять свободным. Зажим Мора снабжают иногда крючком *1* (см. рис. 37, *б*) для закрепления зажима в раскрытом состоянии. Этот зажим устанавливают на резиновых шлангах бюреток, бутылей с чистой водой, когда у экспериментатора свободна только одна рука и простое сжатие зажима позволит получить нужный поток жидкости.

Гофман Август Вильгельм (1818–1892) – немецкий химик-органик.
Мор Карл Фридрих (1806–1879) – немецкий химик-аналитик и фармацевт.

Пружинные зажимы другой конструкции представлены на рис. 37, *в, г*. Стационарные винтовые зажимы (рис. 37, *д, е*), укрепляемые на лабораторном столе или стенде, применяют для более точной регулировки потоков газа или жидкости.

Пришлифованные поверхности закрепляют при помощи зажимов, конструкция которых ясна из рис. 38. Зажим, показанный на рис. 38, *б*, представляет собой металлический захват *1* (никель, нержавеющая сталь), дуги которого плотно держат

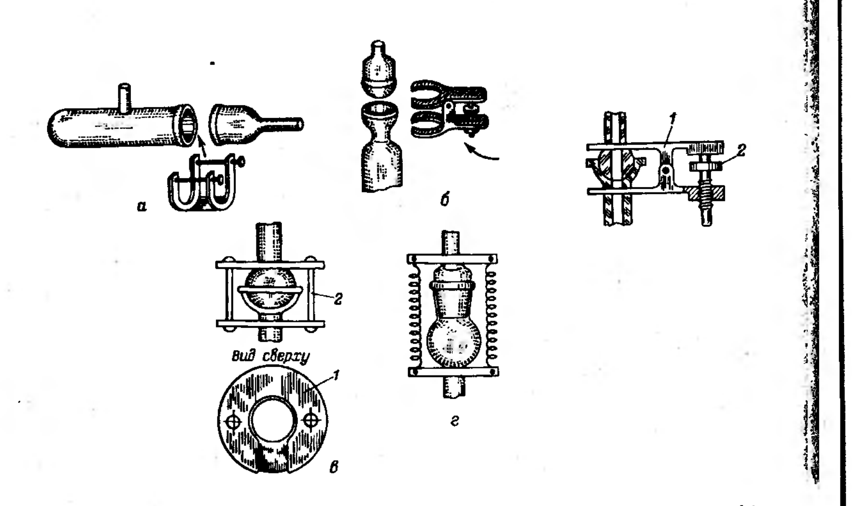


Рис. 38. Зажимы для плоского (*а*), сферического (*б, в*) и конического (*г*) шлифов:

б: *1* – захваты; *2* – распорный виит;
в: *1* – сегменты; *2* – виниты

шлиф за счет распирающего усилия, создаваемого винтом *2*. Стягивающее устройство (рис. 38, *в*) состоит из двух сегментов *1*, надеваемых на соединяемые трубки вырезами, направленными в противоположные стороны. Сегменты имеют нарезные отверстия, позволяющие их стягивать двумя винтами *2*.

Клапаны – это разного вида приспособления, автоматически срабатывающие при понижении или повышении давления газа в лабораторных установках. В данной книге рассмотрены только клапаны, регулирующие давление ниже 0,1 МПа.

Простейшие клапаны приведены на рис. 39. Сброс избыточного давления возможен при использовании клапана Бунзена (рис. 39, *а*). Он состоит из толстостенной резиновой трубки *1*, один конец которой закрыт резиновой или стеклянной пробкой *3*, а другой конец присоединен к стеклянной трубке *2* прибора. Вдоль резиновой трубки делают прорезь *4* длиной 15–20 мм, для чего резиновую трубку надевают на круглую деревянную палочку, а нож смазывают мыльным раствором.

При движении газа в направлении, указанном стрелкой, края прорези разжимаются и избыток газа выходит из клапана. Такой клапан пригоден только для газов, не разрушающих каучук. Недостатком его является значительное сопротивление, оказываемое прорезанной резиной напору газа. Это сопротивление можно понизить, а следовательно, сделать клапан Бунзена более чувствительным к избыточному давлению, если прорезь *4* в ре-

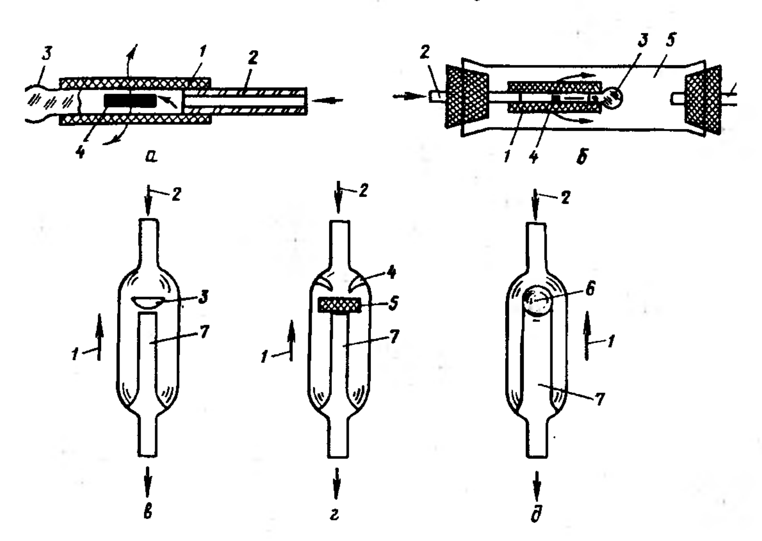


Рис. 39. Простейшие клапаны: Бунзена (*а, б*), с часовым стеклом (*в*), с резиновой пластинкой (*г*) и фторопластовым шариком (*д*):

а, б: *1* – резиновая трубка; *2, 5, 6* – стеклянные трубки; *3* – пробка; *4* – прорезь;
в – д: *1* – обычный поток газа; *2* – поток газа с избыточным давлением в системе; *3* – часовое стекло; *4* – стеклянные шипы; *5* – резиновая пластинка; *6* – шарик; *7* – трубка

зиновой трубке сделать перпендикулярно ее оси (рис. 39, *б*) длиной от 1/2 до 2/3 диаметра трубки. Клапан Бунзена можно превратить в запирающий на трубке с изменяющимся давлением газа (рис. 39, *б*). Если газ движется по направлению стрелки, то клапан его пропускает. В обратном направлении движение газа уже невозможно, так как края прорези *4* тесно смыкаются. Если трубку *2* и пробку *3* вставить ближе к прорези *4*, то клапан будет лучше выдерживать обратное давление.

Другие простейшие клапаны (рис. 39, *в–д*) пропускают газ только в направлении, указанном стрелками *1*. Они перекрывают его поток, когда в системе вдруг появилось избыточное давление в направлении, указанном стрелками *2*. Тогда часовое стекло *3*, резиновая пластинка *5* или фторопластовый шарик *6* будут этим избыточным давлением прижаты к срезу стеклянной трубки *7* и противоположное движение газа прекратится до спада давления и появления избыточного давления со стороны прежнего потока газа. Чтобы открыть такой клапан, требуется всего 30–40 Па избыточного давления.

Наименьшим сопротивлением обладает клапан, показанный на рис. 39, *г*. Если вместо резиновой пластинки *5* взять стеклянную толщиной 1 мм, перемещение которой ограничено шипами *4*, то торец трубки *7* следует пришлифовать к пластинке.

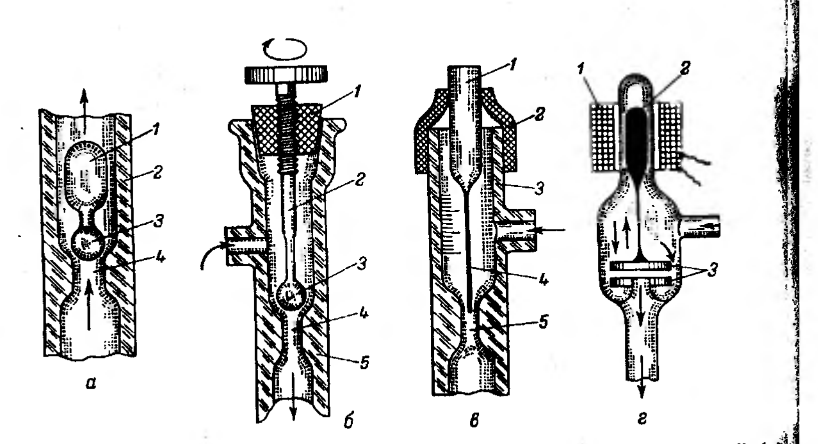


Рис. 40. Запорные клапаны: поплавковый (*а*), шариковый (*б*), игольчатый (*в*) и электромагнитный (*г*):

а: *1* – поплавок; *2* – трубка; *3* – шарик; *4* – седло;

б: *1* – фторопластовая пробка; *2* – стержень; *3* – шарик; *4* – седло; *5* – трубка;

в: *1* – плунжер; *2* – резиновая трубка; *3* – стеклянная трубка со шкалой; *4* – игла; *5* – капилляр;

г: *1* – соленоид; *2* – остеклованный железный сердечник; *3* –пришлифованная пластинка

Чувствительность такого клапана к изменению давления возрастает, но зато он становится менее герметичным. Им пользуются, когда можно пренебречь небольшой утечкой газа.

Несколько усложненные конструкции клапанов приведены на рис. 40. В поплавковом стеклянном клапане (рис. 40, *а*) с хорошо пришлифованным шариком *3* к своему седлу *4* газ не будет проникать даже при избыточном давлении 200–300 мм вод. ст. (2–3 кПа). Диаметр поплавка *1* должен быть на 0,5–1,0 мм меньше внутреннего диаметра трубки *2*, а длина его не более 10–20 мм. В этом случае запирающий шарик легко садится сам в свое седло. Как только давление газа или жидкости снизу вверх упадет, клапан перекроет обратное движение потока вещества. Для жидкостей с большой плотностью в поплавок запаивают кусок железа.

Возможно и ручное управление шариковым клапаном (рис. 40, *б*). Фторопластовые стержень *2* и пробка *1* имеют винтовую нарезку. Вращая стержень вокруг оси можно очень медленно с любым зазором опустить фторопластовый шарик *3* в его седло *4*. Такой клапан особенно удобен для регулирования потоков фтороводородной кислоты и водных растворов щелочей, разъедающих стекло. Правда, в этом случае следует заменить стеклянную трубку *5* на трубку из фторопласта-4.

Игольчатый клапан для газов и жидкостей с плавно изменяющимся расходом показан на рис. 40, *в*. В зависимости от

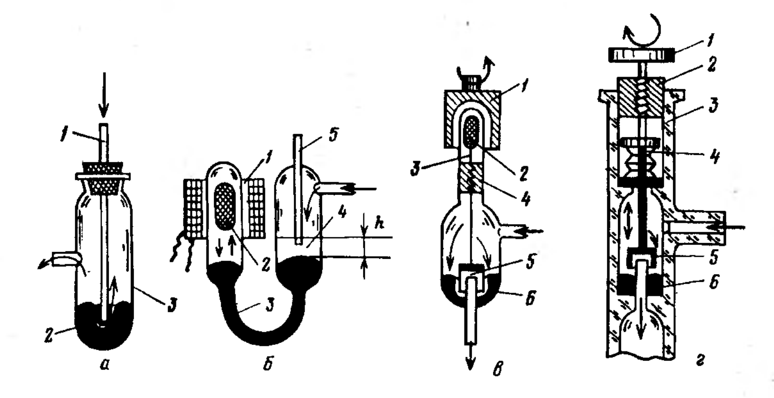


Рис. 41. Ртутные запорные клапаны: простой (*а*), электромагнитный (*б*), с постоянным магнитом (*в*) и сильфонный (*г*):

а: *1* – трубка; *2* – ртуть; *3* – сосуд;

б: *1* – соленоид; *2* – железный сердечник; *3* – ртуть; *4* – колено; *5* – трубка;

в: *1* – постоянный магнит; *2* – железный сердечник; *3* – шток с винтовой нарезкой; *4* – гайка; *5* – колпак; *6* – ртуть;

г: *1* – ручка с нарезным штоком; *2* – фторопластовая пробка с нарезным отверстием; *3* – стеклянная трубка; *4* – фторопластовый сильфон; *5* – колпак; *6* – ртуть

положения иглы *4* в капилляре *5*, которое можно отсчитывать на шкале трубки *3*, изменяются сопротивление капилляра и расход газа или жидкости. Плунжер *1*, в котором закреплена игла, может быть стеклянным, загерметизированным резиновой трубкой *2*, но может быть изготовлен и из фторопласта-4, тогда надобность в резиновой герметизации отпадает.

Электромагнитный клапан (рис. 40, *г*) управляется экспериментатором, следящим за показанием манометра или расходомера (см. разд. 10.4 и 10.7). Отключение соленоида *1* вызывает соприкосновение стеклянных пришлифованных поверхностей *3* и отключение подачи газа.

Некоторые экспериментаторы до сих пор предпочитают применять ртутные клапаны из-за их высокой надежности (рис. 41). В наиболее простом клапане рис. 41, *а* поток газа направляют через стеклянную трубку *1*. При обратном движении газа ртуть *2* будет подниматься по этой трубке и перекроет его поток. Избыточное давление, которое может выдержать клапан, определяется глубиной погружения трубки *1* в ртуть. Так как ртуть оказывает значительное сопротивление газу, протекающему в направлении, указанном стрелками, трубку *1* погружают в ртуть на глубину всего 5–10 мм. Диаметр сосуда *3* делают сравнительно большим, а трубки *1* – малым, чтобы клапан даже при небольшом погружении трубки выдерживал возможно большее противодавление при движении газа в обратном направлении.

У электромагнитного клапана (рис. 41, *б*) специальный датчик на линии газа при понижении давления отключает соленоид *1*, и овальный кусок железа опускается в ртуть, поднимая тем самым ее уровень в колене *4* на заданную высоту *h*. Трубка *5* перекрывается столбом ртути и подача газа прекращается. Чтобы газ мог снова пройти клапан, давление должно повыситься и ртуть перетечь в левое колено. Когда давление газа достигает этого значения датчик включает соленоид, извлекающий кусок железа из ртути. После этого уровни ртути в коленах выравниваются, и нижний конец трубки *5* освобождается для прохода газа.

Вместо соленоида используют постоянный магнит *1* (рис. 41, *в*). Вращая его, приводят в движение железный сердечник *2*, а с ним и шток *3*, перемешающийся в неподвижно закрепленной гайке *4*. При опускании штока колпак *5* погружается в ртуть *6* и перекрывает поток газа.

Сильфонный клапан (рис. 41, *г*) – аналогичного действия. Герметичность его создается фторопластовым сильфоном *4*, сжимаемым или растягиваемым вращением ручки *1*, конец которой свободно вращается в верхней пластинке сильфона.

Затворы – это приспособления, отделяющие при помощи жидкости одну часть объема от другой во избежание их нежелательного контакта. Затворы выполняют в основном предохранительные функции (рис. 42). В частности, приспособления, показанные на рис. 42, *а*, *б*, применяют в сосудах для определения растворимости (см. разд. 9.1) для ввода в сосуд мешалки без контакта содержимого сосуда с окружающей средой. Колокол *1* (рис. 42, *б*) присоединяют при помощи отрезка резинового шланга *5* к оси мешалки *6*, проходящей через трубку *4* в сосуд.

Предохранительная воронка (рис. 42, *в*) расположена на верхнем шаре аппарата Киппа (см. разд. 10.1). В шарообразной части петли такого затвора находится вода, задерживающая внезапный прорыв газа с мельчайшими каплями кислоты. Газ, пробулькивая через воду, оставляет в ней значительную долю увлеченной за собой кислоты. Аналогичные функции в различных химических операциях выполняет затвор Геккеля (рис. 42, *г*).

Геккель Эрнст (1834–1919) – немецкий естествоиспытатель.

Затвор Фишера (рис. 42, *д*) применяют при выполнении синтеза веществ с непрерывным перемешиванием кипящей реакционной смеси. Затвор через головку *4* со шлифом присоединяют к колбе, а в шлиф *2* вставляют обратный холодильник (см. разд. 2.7). В карман *3* затвора заливают жидкость, не взаимодействующую с паром реакционной смеси.

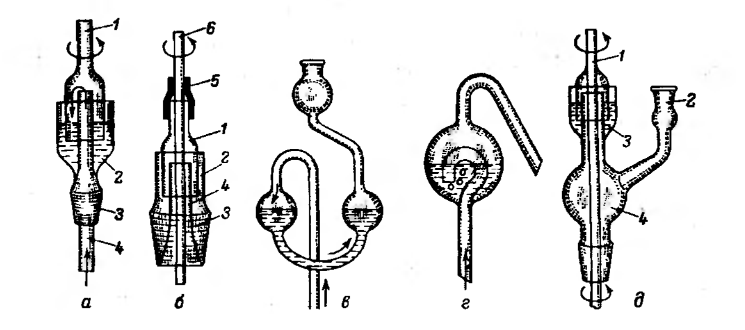


Рис. 42. Затворы сосудов растворимости (*а*, *б*) и аппаратов Киппа (*в*), Геккеля (*г*) и Фишера (*д*):
а, *б*: *1* – колокол; *2* – затворная жидкость; *3* – шлиф; *4* – трубка; *5* – резиновый шланг; *6* – ось мешалки;
д: *1* – ось мешалки; *2* – шлиф; *3* – затвор; *4* – головка для присоединения колбы

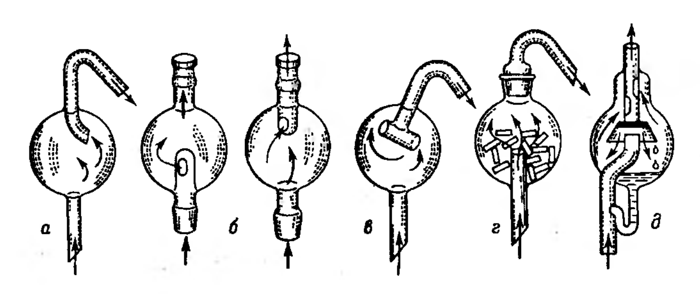


Рис. 43. Каплеуловители: насадка Кьельдаля (*а*), фирмы "Aldrich" (США) (*б*), Райтмайера (*в*), насадочный (*г*) и зонтичный с сифоном (*д*)

Фишер Эмиль Герман (1852–1919) – немецкий химик-органик. Лауреат Нобелевской премии.

Каплеуловитель – простое приспособление, понижающее унос с газом, проходящим через жидкость, или с паром кипящей жидкости, мелкодисперсной жидкой фазы.

Насадку Кьельдаля (рис. 43, *а*) применяют при простой перегонке жидкостей (см. разд. 8.4). Ее вставляют нижним концом в пробку, закрывающую горло сосуда с кипящей жидкостью, а изогнутый конец присоединяют к холодильнику. Каплеуловители типа *б* (рис. 43) имеют шлифованные поверхности муфт и керна, через которые они соединяются с перегонной колбой и холодильником.

От уноса брызг вспенивающейся при кипении жидкости хорошо защищает каплеуловитель Райтмайера (рис. 43, *в*) и каплеуловитель с насадкой (рис. 43, *г*). В качестве насадки применяют небольшие обрезки стеклянных трубочек и кольца Рашига,

представляющие собой пустотелые фарфоровые или стеклянные цилиндрики, высота которых равна диаметру.

Рашиг Фридрих (1863–1928) – немецкий химик-технолог, владелец фабрик по производству фенола.

Зонтичный каплеуловитель (рис. 43, *д*) имеет глухой колпак, в верхнюю часть которого ударяет поток пара, несущий капельно-жидкую фазу. Капли от удара слипаются, образуя жидкую пленку на внутренней поверхности колпака, стекающую через сифон в сосуд-парообразователь. Пар, освобожденный частично от аэрозоля, огибая колпак, через прорези отводной трубки направляется к холодильнику.

2.5. Сифоны, переходные трубки, алонжи, шлифы, стеклянные трубки и капилляры

Различные части приборов и узлы лабораторной установки соединяют с помощью не только шлангов (см. разд. 1.6), но и сифонов и так называемых адаптеров, или переходных трубок самой разнообразной конструкции. Переходные трубки часто представляют собой самостоятельный узел установки, наравне со стационарными системами общего назначения (вакуумной, газоподающей, водопроводной и т. п.).

Сифоны служат для переливания жидкости из одного сосуда в другой, когда обычное перемещение вещества по тем или иным причинам невозможно.

В сифоне Вейнгольда (рис. 44, *а*) переливаемая жидкость приводится в движение при помощи сжатого воздуха, подаваемого через кран в сливную трубку *3*, действующую как инжектор. После того как сифон заполнен, сжатый воздух отключают. В сифоне типа "монополь" (рис. 44, *б*) жидкость всасывается по левому колену из сосуда резиновой грушей *4* и передается в сливную трубку с краном. Заполненный сифон используют по мере необходимости.

Чтобы заполнить сифон Митчерлиха (рис. 44, *в*) на конец трубки *1* надевают резиновый шланг и присоединяют его к водоструйному насосу, конец трубки *2* опускают в переливаемую жидкость. Когда под действием вакуума жидкость достигнет 1/2 высоты средней трубки на трубке *3* открывают кран и тотчас же отсоединяют трубку *1* от водоструйного насоса, не останавливая его работы. После того, как жидкость потекла по сифону, трубку *2* погружают в сосуд до нужного уровня. Аналогично заряжают сифон при декантации (см. разд. 9.5) раствора с осадка (рис. 44, *г*). В сифоне с воронкой (рис. 44, *д*) трубку *2* погружают в сосуд с переливаемой жидкостью при закрытом

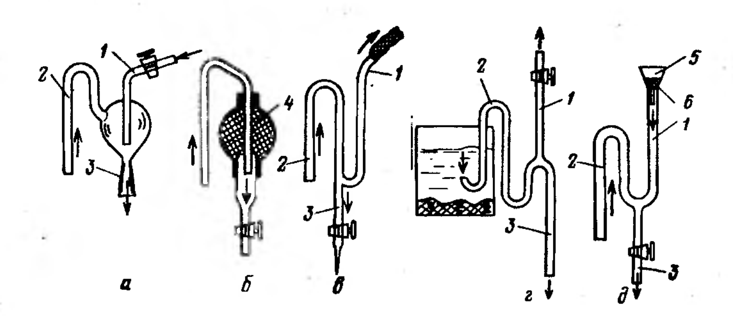


Рис. 44. Сифоны: Вейнгольда (*а*), "монополь" (*б*), Митчерлиха (*в*), декантирующий (*г*) и с воронкой (*д*):
1, 2, 3 – трубки; *4* – резиновая груша; *5* – воронка; *6* – пробка

кране сливной трубки *3* и заполняют сифон переливаемой жидкостью через воронку *5*. После заполнения сифона кран открывают и переливают нужное количество жидкости. Перед открытием крана нижнюю часть воронки закрывают резиновой пробкой *6* или, вынув воронку, этой пробкой закрывают трубку *1*.

Митчерлих Эйльгард (1794–1863) – немецкий химик и минералог. Открыл закон изоморфизма.

Сифоны изготавливают из стекла и полимерных материалов (полиэтилен, полипропилен, фторопласт и др.) (см. разд. 1.3).

Переходными трубками, или адаптерами, называют трубки со шлифами для соединения различной химической посуды при сборе той или иной установки. Трубки с боковым наклонным отростком (рис. 45, *а*, *б*) получили название насадок Клайзена. Их используют в тех случаях, когда нет колб Клайзена (см. рис. 24, *а*).

В трубку *1* (рис. 45, *а*) вставляют термометр для контроля температуры пара, а трубку *2* присоединяют к холодильнику, а саму насадку закрепляют при помощи шлифа в горловине круглодонной колбы. Насадка типа *б* нужна для вакуумной перегонки: в трубку *1* вставляют капилляр, обеспечивающий спокойное кипение жидкости.

Если у исследователя нет двухгорлых колб, а есть только одногорлые, применяют переходник типа *в* (рис. 45). Трубка *1* служит для закрепления обратного холодильника (см. разд. 2.7), а трубка *2* – для установки делительной воронки (см. рис. 53). Когда для синтеза вещества нужна мешалка, ее ось пропускают через трубку *1*, а обратный холодильник или другую деталь закрепляют в трубке *2*.

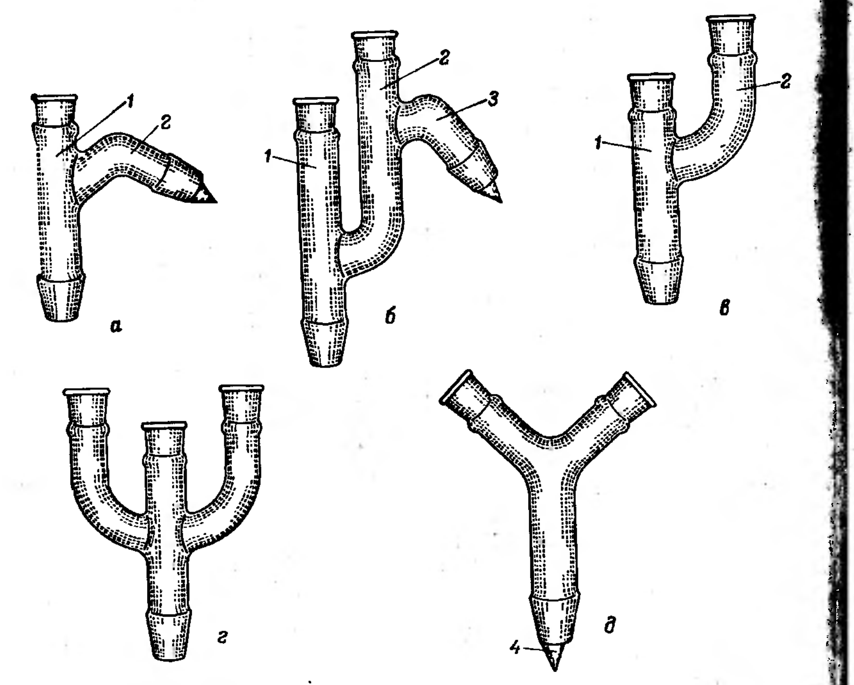


Рис. 45. Насадки: Клайзена (*а*, *б*), с двумя (*в*) и с тремя (*г*) горловинами, звездообразная (*д*):
1, 2, 3 – трубки; *4* – конус

Трехгорлые колбы (рис. 17, *в*) вполне может заменить обычная одногорлая с насадкой типа *г*. Звездообразную переходную трубку (рис. 45, *д*) используют для одновременного введения в реакционную колбу двух жидких реагентов в разных соотношениях.

Переходные трубки могут иметь и более простую форму (рис. 46). Такие трубки со шлифами на концах всегда должны быть в ассортименте в любой лаборатории. Они могут быть как стеклянными, так и полимерными. Например, соединительные трубки типа *а* готовят из фторопласта или найлона (см. разд. 1.3) и применяют для закрепления стеклянных трубок в горлах колб (узел *1*), подсоединения резиновых трубок (узел *2*) или для закрепления термометров (узел *3*). Трубки типа *б* применяют для соединения трубок разного диаметра, типа *в* – для подсоединения резиновых трубок и холодильников, типов *г* и *д* – для связывания узлов установки, расположенных под разными углами, а типов *е* – для присоединения к химическим сосудам со шлифами эластичных шлангов.

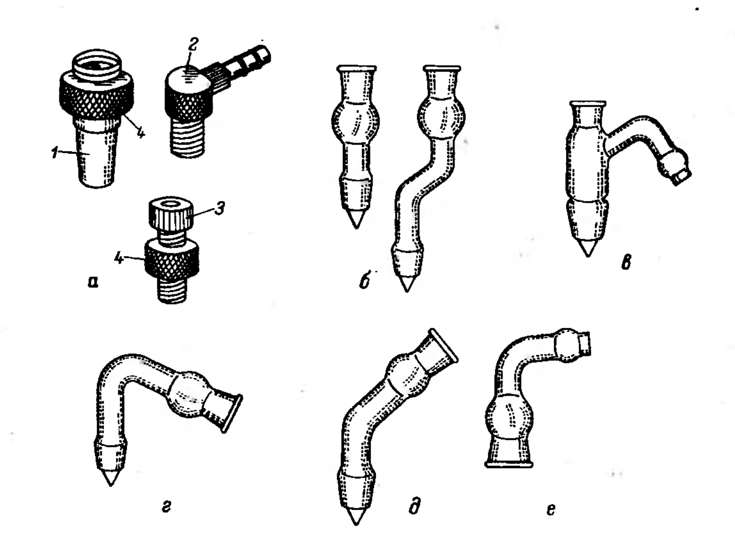


Рис. 46. Переходные трубки: фторопластовые и найлоновые (*а*) и стеклянные (*б* – *е*) с муфтой и керном (*б*), с отростком (*в*), изогнутые (*г*, *д*) и с оливой (*е*):
1 – керн; *2* – головка; *3* – трубка для закрепления термометра; *4* – гайка

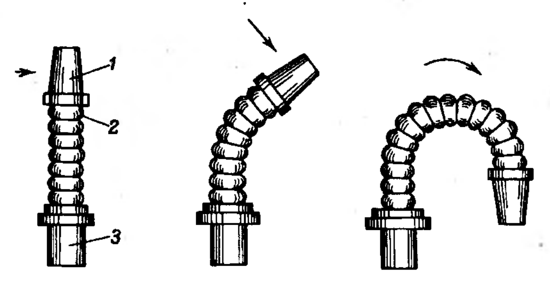


Рис. 47. Гибкий адаптер:
1 – керн; *2* – гофрированная полимерная трубка; *3* – стеклянная трубка

Очень удобны при монтаже установок гибкие адаптеры (рис. 47), выполненные из полиэтилена или фторопласта в виде гофрированных трубок. Они способны принимать любые углы. Один конец их имеет пришлифованный конус *1*, а другой связан со стеклянной трубкой *3*. Оба конца могут иметь и пришлифованные стеклянные трубки.

К переходным трубкам принадлежат **также и алонжи** разной формы.

Алонжи – изогнутые стеклянные трубки, по которым конденсат попадает из холодильника в приемник (рис. 48). Простой алонж (рис. 48), как и все другие, присоединяют к концу холо-

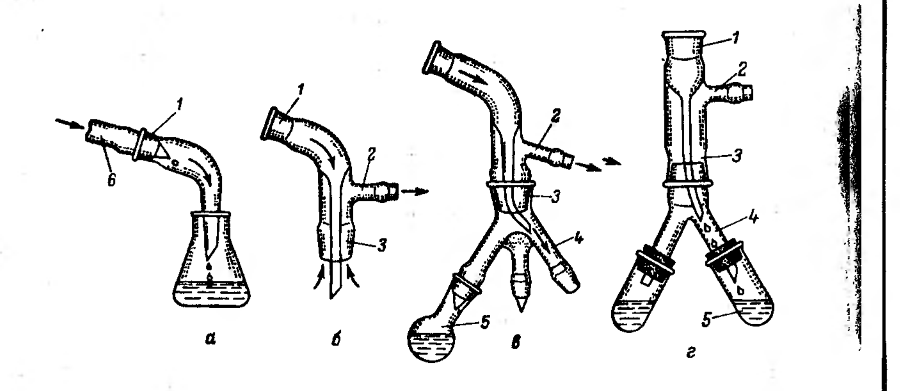


Рис. 48. Алонжи: простой (*а*), для вакуумной (*б*) и фракционной (*в, г*) перегонок:

1 – муфта; *2* – отросток для присоединения вакуум-насоса; *3* – керн; *4* – распределитель конденсата (паук); *5* – приемники конденсата; *6* – конец холодильника (форштос)

дильника *6*, называемому *форштосом*, посредством муфты *1*. Форштос должен входить в алонж на 2–3 см. Если перегонку требуется проводить под вакуумом с одним приемником дистиллята, то применяют алонж типа *б*. Боковой отросток *2* такого алонжа присоединяют к водоструйному насосу или вакуумной системе, а на керн *3* надевают приемник.

При фракционированной вакуумной перегонке к алонжу присоединяют распределитель конденсата ("паук") *4*, на концы которого надевают пронумерованные приемники *5*. Количество отростков "паука" может колебаться от двух до пяти и больше в зависимости от числа отбираемых фракций (рис. 48, *в, г*). "Паук" должен свободно вращаться на шлифе алонжа без потери степени разряжения в установке при вакуумной перегонке (подробнее см. разд. 8.4).

Шлифы. Стеклянные шлифы – это плотное соединение двух стеклянных изделий с притертыми, пришлифованными поверхностями.

Различные виды шлифов приведены на рис. 49. Шлиф состоит из муфты *1* (рис. 49, *а*) или воронки шлифа и керна *2* (конуса шлифа). Чтобы закрепить керн и муфту, к их трубкам припаивают "усики" *3*, на которые надевают резинку *4* или пружинку.

Заливные шлифы (рис. 49, *б*) применяют в тех случаях, когда по условиям эксперимента нельзя на шлиф наносить смазку. Тогда в качестве ее используют ту жидкость, которая находится в приборе. Шлифы могут иметь термостатирующую рубашку (рис. 49, *в*).

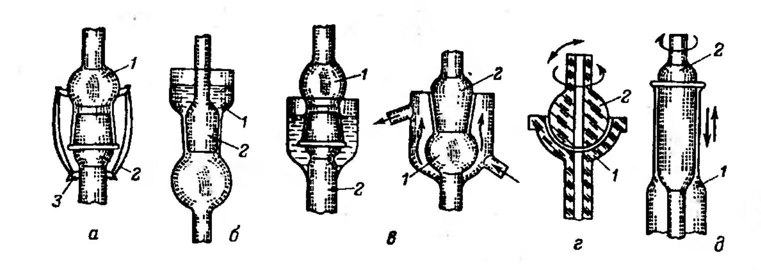


Рис. 49. Шлифы: обычные (*а*), заливные (*б*), с термостатирующей рубашкой (*в*), сферические (*г*) и цилиндрические (*д*):

1 – муфта; *2* – керн; *3* – усики; *4* – резинка или пружинка

Сферические шлифы (рис. 49, *г*) типа "шар – чашка" – гибкие шарниры, позволяющие поворачивать детали на угол до 20°. Плотность соединения у сферических шлифов больше, чем у конусных.

Цилиндрические шлифы (рис. 49, *д*) имеют поступательное и вращательное движение и поэтому их широко применяют в стеклянных реакторах для перемешивания жидкостей, для движения по вертикали (вверх или вниз) детали без нарушения режима эксперимента.

Получили распространение конусные прозрачные нешлифованные соединения с совершенно гладкой оплавленной поверхностью типов KPV (Klare Prazisions Verbindung) или ГТС (гладкие точные соединения) и КН (конуса нешлифованные). Их муфты и керны готовят методом горячей калибровки с неровностью поверхности конуса порядка ±0,005 мкм, во много раз меньшей, чем у обычных шлифов (0,4–0,5 мкм). Такое соединение обеспечивает лучшую герметичность, не заклинивается, легко разъединяется, может работать без смазки или с незначительным количеством смазки.

Если шлиф смазывается, то при вертикальном положении частей прибора, муфта должна быть наверху, а керны – внизу. В этом случае вещество не будет загрязнено смазкой. Взвешиваемые части прибора при анализе веществ должны заканчиваться керном, так как его легче очищать. Чтобы уменьшить возможность попадания смазки в прибор, применяют двухзонные шлифы, керн которых имеет кольцеобразную канавку посредине шлифованного конуса. Вместо смазки роль уплотнителя может выполнять манжета, изготовленная из тонкой фторопластовой пленки. Для некоторых экспериментов муфту и керн готовят из фторопласта.

Плоские шлифы применяют в эксикаторах (см. рис. 32), колоколах и колпаках (см. рис. 25, *в, г*) и при соединении трубок

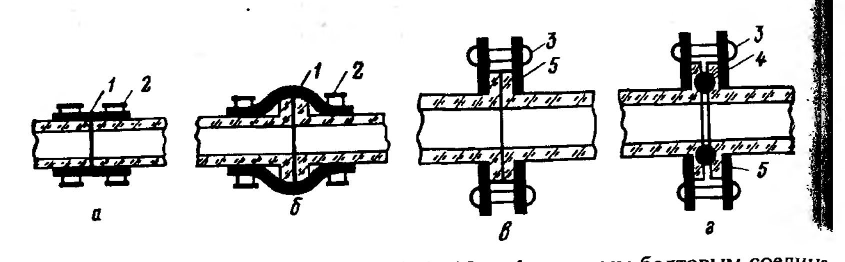


Рис. 50. Плоские шлифы: Рамзая (*а*), Бабо (*б*), с фланцевым болтовым соединением (*в*) и с полимерной прокладкой (*г*):
1 – резиновый шланг; *2* – металлический хомут; *3* – болты; *4* – фторопластовый пруток; *5* – диски

(рис. 50). Различают шлиф Рамзая (рис. 50, *а*), в котором торцы трубок тщательно притираются, и шлиф Бабо у трубок с фланцами (рис. 50, *б*). Шлифы закрепляют либо куском достаточно толстого резинового шланга *1*, притягиваемого к трубкам металлическими хомутами *2*, либо при помощи дисков *5*, стягиваемых болтами *3*. Для уплотнения между стеклянными фланцами помещают фторопластовый пруток *4*, вдавливаемый при стягивании фланцев в канавку, проделанную в торцах трубок.

Бабо Клемент Генрих Ламберт (1818–1899) – немецкий физико-химик, конструктор многих лабораторных приборов.

Сухой шлиф не следует вращать, так как на шлифованных плоскостях тотчас же образуются "задиры". Чем тоньше и точнее отшлифованы поверхности, тем эта опасность больше. Для повреждения достаточно одного поворота сухого шлифа.

При хранении шлифов в собранном виде между ними помещают небольшие кусочки тонкой бумаги, чтобы предупредить возможность заедания шлифа. В таком виде хранят стеклянные краны и сосуды со шлифами. Перед началом работы шлифы смазывают. Смазка повышает герметичность соединения, предохраняет его от разъедания агрессивными средами и заедания, облегчает вращение притертых поверхностей. Выбор смазки (см. разд. 1.7) зависит от рода работы и состава жидкости или газа.

Две не вполне точно подходящие друг к другу шлифованные поверхности *пришлифовывают*, нанося на них тонким слоем кашицу мелкого наждака с водой и вращая шлифы вручную. Конец шлифования устанавливают по равномерности распределения кашицы по всей поверхности. Те места, где между обеими плоскостями остался зазор, кажутся более темными. Шлифование проходит без затруднений и требует всего нескольких минут.

При работе со шлифами иногда происходит по разным причинам их *заедание*. Оно может быть вызвано вдавливанием кер-

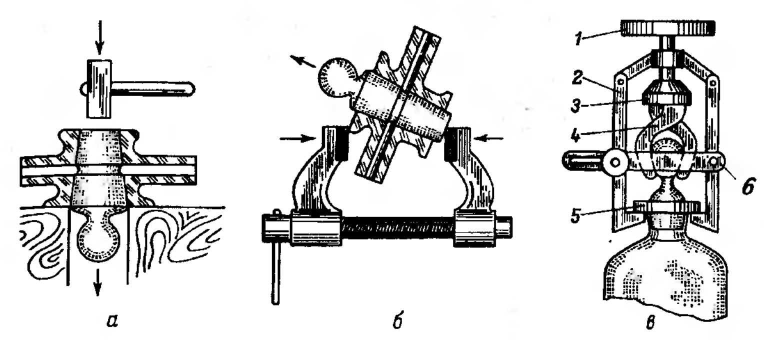


Рис. 51. Способы освобождения застрявшего керна из муфты постукиванием (*а*), выдавливанием в тисках (*б*) и вытягиванием пробки из горла сосуда (*в*):
1 – винт; *2* – рычаги; *3* – гайка; *4* – захваты; *5* – кромка горла; *6* – планка с гайкой

на в муфту при энергичном его вращении или под действием атмосферного давления в вакуумированных системах. Наиболее прочно заедает шлифы при контакте с растворами щелочей и соединениями кремния, подверженными гидролизу.

Чтобы разъединить "заевшие" шлифы, пошатывают керн. Когда это не помогает, то по керну осторожно постукивают деревянным бруском (рис. 51, *а*) или выжимают керн при помощи тисков (рис. 51, *б*). Для этого между щеками тисков и муфтой вставляют полоску картона, а более широкий край муфты опирают на неподвижную щеку тисков. Затем осторожно затягивают подвижную щеку, упирающуюся в конец пробки керна для ее выдавливания из муфты.

При использовании такого способа вероятность повреждения шлифа меньше, чем при нагревании их пламенем.

Вынимают "заевшие" пробки и с помощью приспособления, приведенного на рис. 51, *в*. Чтобы вытащить застрявшую пробку, захваты *4* закрепляют под пробкой при помощи гайки *3*, а рычаги *2* – под кромкой *5* горла сосуда. Рычаги фиксируют планкой *6* и затем поворачиванием винта *1* осторожно вытягивают пробку, одновременно постукивая деревянной палочкой по горлу сосуда.

Иногда застрявший керн удается удалить нагреванием муфты горячей водой или паром. Если нагревание не помогает, то шлифы погружают в жидкость, которая растворяет вещество, находящееся между пришлифованными поверхностями.

В некоторых случаях "заевшие" шлифы можно открыть при помощи раствора Бредемана: 10 г хлоральгидрата $CCl_3CH(OH)_2$, 5 мл глицерина, 5 мл воды и 3 мл 25%-й хлороводородной кислоты. Раствор наносят в место соединения керна и муфты или погружают целиком в раствор шлифовое соединение и оставля-

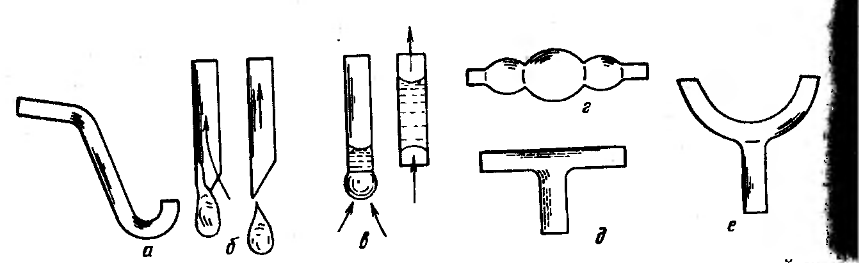


Рис. 52. Стеклянные трубки: газоотводные (*а – в*), для сосудов с кипящей жидкостью (*б, в*) и соединительные (*г*), тройники (*д*), U-образные (*е*)

ют на некоторое время для проникновения жидкости в полость между притертыми поверхностями.

Универсального способа разъединения "заевших" шлифов не существует.

Трубки из стекла (рис. 52) находят самое широкое применение в лабораторной практике. Они всегда должны быть в лаборатории в необходимом количестве и ассортименте.

Перед работой их очищают, проталкивая через трубку влажный марлевый тампон и промывая 1%-м водным раствором фтороводорода. Никогда не следует вводить в стеклянные трубки железные или стальные проволоки, а также другие стеклянные трубки или палочки. Несоблюдение этого правила может оказаться причиной внезапного растрескивания трубок при нагревании тех или иных узлов прибора.

Трубки делят на газоотводные (рис. 52, *а–в*) и соединительные (рис. 52, *г*), назыаемые "оливами". Трубки типов *д–е* могут выполнять функции как газоотводных, так и соединительных. Газоотводные трубки для сосудов, содержащих кипящую жидкость, должны иметь на внутреннем конце косой срез (рис. 52, *б*). В этом случае капли конденсирующейся в конце трубки жидкости не увлекаются потоком газа, а свободно стекают обратно в сосуд. При плоском срезе конца трубки (рис. 59, *в*), находящегося в сосуде с паром, неизбежен унос капель и обогащение пара или газа капельно-жидкой фазой, ухудшающей эффективность перегонки и качество получаемого газа.

Соединительные трубки типа *г* применяют для соединения двух и более стеклянных трубок различного диаметра. Соединение проводят при помощи эластичных шлангов (см. разд. 1.6), натягиваемых на утолщения трубки, обеспечивающие надежность сцепления. Соединительные трубки могут иметь на концах разные и одинаковые диаметры.

При надевании на конец стеклянной трубки эластичный шланг следует слегка смочить глицерином или разбавленным

водным раствором аммиака. Резиновый шланг надо надвигать на трубку под углом – так легче будет надеть его на смоченный конец трубки. Назначение трубок типов *д* и *е* – объединение двух потоков жидкости или газа в один или, наоборот, разделение одного потока на два, направляемых в различные приемники.

Капилляры – тонкие стеклянные трубочки с внутренним диаметром 0,5–0,8 мм и длиной от 30 до 100 мм с одним запаянным концом. Они нужны для определения температур плавления веществ (см. разд. 7.8), для облегчения равномерного кипения жидкости при ее перегонке и в других операциях (см. разд. 8.4).

2.6. Делительные и капельные воронки, ампулы и бюксы

Делительные воронки – это удлиненный цилиндрический или грушевидный сосуд, применяемый чаще всего для разделения несмешивающихся жидкостей (рис. 53, *а–в*). Трубка у делительных воронок может быть короткой и несколько удлиненной в зависимости от условий использования, но диаметр трубки должен быть таким, чтобы жидкость в ней не задерживалась. Кран, как правило, не смазывают из-за опасений попадания смазки в жидкость. Поэтому предпочитают использовать делительные воронки с фторопластовыми кранами или кранами типа КРУ, ГТС или КН с прозрачными оплавленными шлифами (см. разд. 2.5, шлифы).

Большие делительные воронки укрепляют между двумя кольцами штатива. Нижнее кольцо удерживает воронку с жидкостью и оно имеет несколько меньший диаметр, чем диаметр воронки, а верхнее – больший диаметр. В зазор между верхним кольцом и воронкой вставляют кусочки резинового шланга или пробки.

Некоторые делительные воронки снабжают боковой трубкой *1* (рис. 53, *б*) для сброса избыточного газа из колбы после слива в нее нижней более тяжелой жидкости, когда следует изолировать ее от воздействия воздуха.

При необходимости делительные воронки могут иметь охлаждающую (рис. 53, *в*) или нагревающую рубашку *2*. В охлаждающую рубашку через трубку *3* можно, например, поместить кашицу сухого льда и ацетона. Такие делительные воронки нужны для разделения легко летучих жидкостей.

Капельные воронки имеют длинный конец и сферическую верхнюю часть (рис. 53, *г*). Они служат для дозировки жидкости, вводимой в реакционный сосуд каплями или небольшими порциями. Чтобы приливать жидкость из капельной воронки в сосуд надо сначала полностью открыть кран, не за-

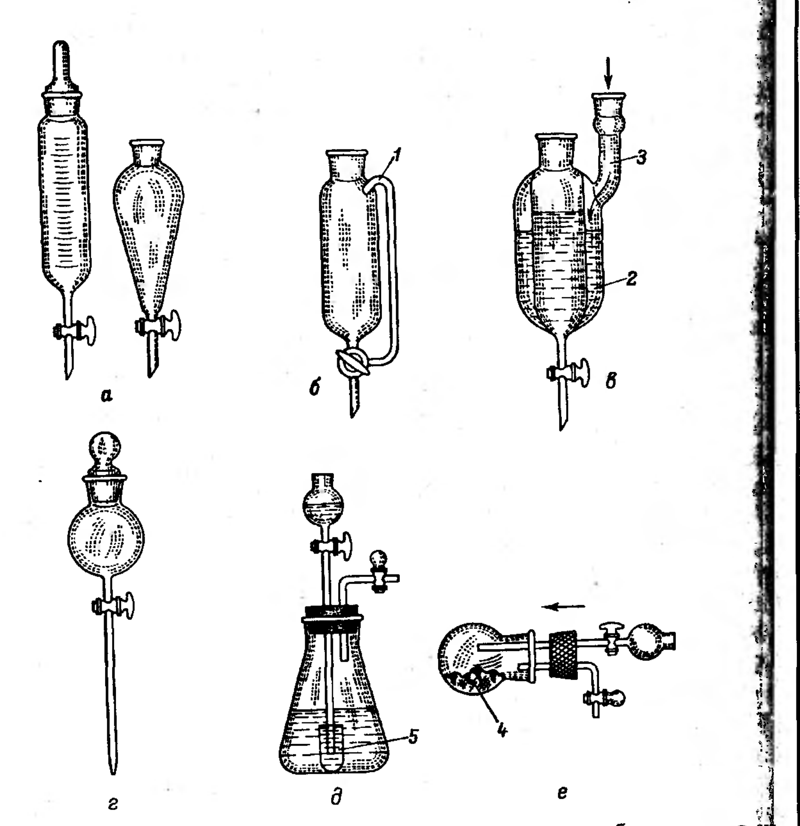


Рис. 53. **Делительные (*а – в*) и капельные (*г*) воронки и способы введения капельной воронки в колбу с жидкостью (*д*) и твердым (*е*) веществом:**

1 – трубка; *2* – термостатирующая рубашка; *3* – отросток с муфтой; *4* – порошок; *5* – пробирка

быв вынуть верхнюю пробку, для полного заполнения длинной трубки жидкостью, а затем уже, прикрыв кран, регулировать ее поток. В противном случае жидкость начнет стекать по стенкам трубки, не наполняя ее. Давление жидкости в воронке может оказаться недостаточным, чтобы преодолеть давление газа в сосуде. Газ начнет прорываться через жидкость в воронке. Поэтому рекомендуют заполнять трубку воронки заблаговременно, засасывая ее из стакана при помощи резиновой груши или вакуума, а не заливая через верхнее отверстие. Для засасывания в верхнее отверстие вставляют пробку с отводной трубкой, присоединенной к груше или водоструйному насосу.

Низ трубки капельной воронки не должен иметь косого среза. Для того чтобы трубка всегда оставалась наполненной жидкостью, ее конец следует опустить в маленькую пробирку *5*,

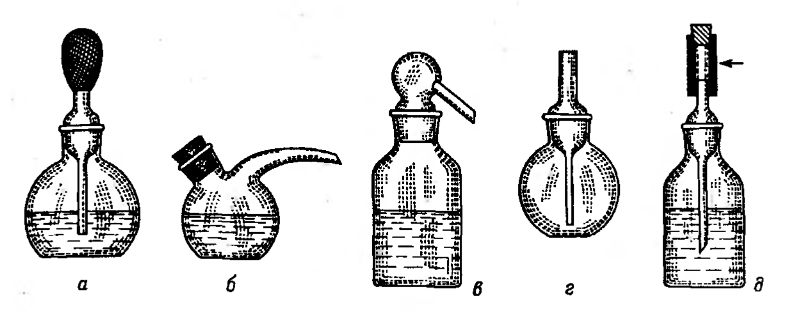


Рис. 54. Капельницы с пипетками (*а, г, д*) и со сливными трубками (*б, в*)

помещенную в реакционный сосуд (рис. 53, *д*). Это полезно в тех случаях, когда происходит бурное выделение газа и может наступить его проскок через капельную воронку.

Способ ввода капельной воронки в колбу с твердым веществом показан на рис. 53, *е*.

Капельницы – сосуды для жидкостей, расходуемых по каплям. В одних капельницах набор жидкости в пипетку осуществляется при помощи резиновых баллончиков (рис. 54, *а*), в других жидкость вытекает при наклонении сосудов (рис. 54, *б, в*), в третьих – при ослаблении нажима пальца на пипетку (рис. 54, *г*). Вместо резиновых баллончиков на конец пипетки можно надеть резиновую трубку длиной 4–5 см, закрытую с одного конца пробкой или обрезком стеклянной палочки (рис. 54, *д*).

Ампулы – запаянные сосуды из стекла для сохранения твердых веществ, жидкостей и газов (рис. 55, *а*). Толстостенные ампулы применяют для хранения сжиженных газов. Ампулы используют также для проведения реакций под давлением (см. разд. 12.1).

Жидкость вводят в ампулу через воронку *1* с узкой трубкой (рис. 55, *б*), а в некоторых случаях при помощи шприца, иглой которого прокалывают резиновый баллончик, натянутый на горло ампулы во избежание контакта жидкости с воздухом. Для засыпки порошков в патрубок ампулы вставляют воронку с коротким концом и во время заполнения ампулы осторожно постукивают пальцем по узкой части патрубка *2* (рис. 55, *б*). После заполнения ампулу запаивают в месте перетяжки патрубка *2*.

Если требуется наполнить ампулу без доступа воздуха, в инертной атмосфере или вакууме, то ее припаивают верхним концом *3* патрубка к патрубку *4* системы для откачивания (рис. 55, *в*) или к патрубку для промывки ампулы инертным газом, а затем при помощи переходной трубки *2* и сосуда *1* заполняют веществом и запаивают конец *3*.

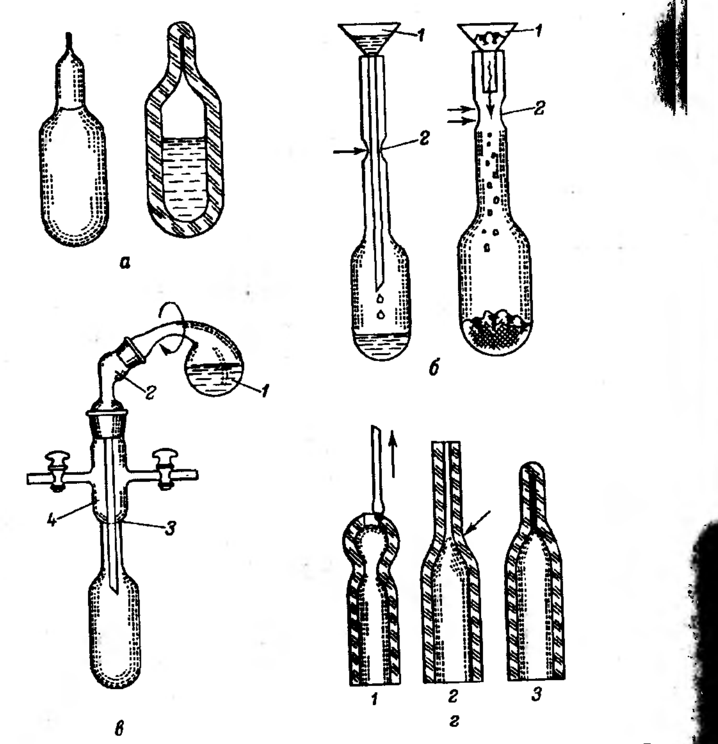


Рис. 55. Тонкостенная и толстостенная (*а*) ампулы, их заполнение обычн способом (*б*), под вакуумом или в атмосфере инертного газа (*в*) и запаива ампулы (*г*):

б: *1* – воронка; *2* – перетяжка;
в: *1* – сосуд с жидкостью; *2* – переходная трубка; *3* – место припаивания; *4* – патрубо
г: *1* – *3* – последовательность стадий запаивания ампулы

Агрессивные жидкости, разлагающиеся на воздухе, запаивают в тонкостенные круглые стеклянные ампулы, которые выдерживают высокое давление из-за своей сферической формы. Так, ампула вместимостью 5–10 мл, наполненная жидким хлором, выдерживает нагрев до 70 °С, что соответствует давлению в 1,9 МПа.

При запаивании ампулы, особенно толстостенной, необходимо прежде всего тщательно очистить внутреннюю поверхность верхней части патрубка. Поэтому жидкости и твердые вещества следует вводить в ампулу так, чтобы в верхней ее части, подлежащей запаиванию, не осталось ни частичек, ни капель жидкости.

Для запаивания сначала отрезают верхнюю часть патрубка ампулы недалеко от места сужения и оставшуюся часть нагревают в пламени газовой горелки (см. разд. 1.1) до размягчения, пос-

ле чего припаивают к остатку патрубка стеклянную палочку (операция *1*, рис. 55, *г*). Затем оттягивают конец трубки в тонкостенный капилляр (операция *2*) и направляют на образовавшееся коническое сужение (показано стрелкой) пламя горелки при непрерывном вращении ампулы. Нагревание и вращение прекращают как только в месте нагрева стенки ампулы не станут равной толщины и не окажутся заплавленными (операция *3*).

Перед вскрытием ампулы с летучей жидкостью или сжиженным газом ее следует охладить, чтобы понизить давление пара. Небольшие ампулы полностью разбивают под жидкостью в сосуде, где их содержимое будет участвовать в реакции. Ампулу раздавливают стеклянной палочкой или фторопластовым пестиком. У больших ампул вскрывают только патрубок. Его надрезают (делают царапину, см. разд. 1.1) на расстоянии 1–2 см от конца, предварительно смочив место надреза водой. Когда царапина нанесена обтирают место надреза фильтровальной бумагой и, направив открываемый конец в сторону от работающего и не наклоняя сильно ампулу, правой рукой отламывают надрез быстрым рывком в сторону противоположную царапине. Если патрубок имеет толстые стенки, то к царапине прикасаются раскаленной железной проволокой.

Для защиты содержимого ампулы от воздействия воздуха надрезанную головку ампулы помещают в защитную пробирку (рис. 56, *а*), через которую пропускают осушенный азот, и ударом стеклянной палочки *1*, закрепленной в фторопластовой пробке *2*, отбивают конец ампулы.

Ампулу *3* с тонким отростком вскрывают, как показано на рис. 56, *б*. Отросток вставляют в пробирку, из которой эвакуирован воздух через трубку *2*, и поворотом пробки *1* с припаянной изогнутой стеклянной палочкой отламывают отросток.

В приспособлении (рис. 56, *в*) конец ампулы ломают при помощи пробки крана с широким отверстием. Пробирка служит одновременно и защитой от возможного выброса газа.

Вскрытие ампулы с фиксаналом показано на рис. 55, *г*. ***Фиксаналы*** – заранее приготовленные в строго определенных количествах реактивы, которые используют для получения растворов нужной концентрации. Сначала наружную поверхность ампулы с фиксаналом тщательно промывают чистой водой, а если нужно, то и соответствующими моющими средствами (см. разд. 2.9). После этого ампулу *1* вставляют в воронку *3* и, осторожно ударяя о боек *4*, разбивают дно, затем пробивают острой стеклянной палочкой *2* боковое углубление ампулы и дают возможность содержимому вытечь. Не изменяя положение ампулы ее промы-

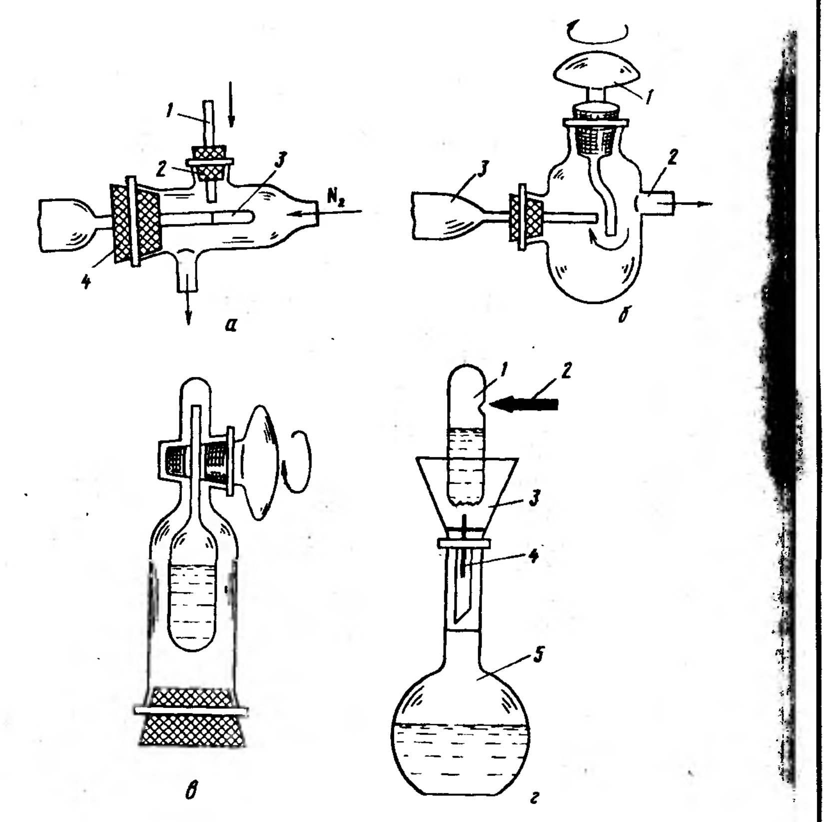


Рис. 56. Приспособления с бойком (*а*) и поворотом крана (*б, в*) для вскрытия ампул в инертной атмосфере и ампул с фиксаналом (*г*):

а: *1* – стеклянная палочка; *2* – фторопластовая пробка; *3* – надрезанный конец ампулы; *4* – резиновая пробка;

б: *1* – пробка; *2* – трубка; *3* – ампула

г: *1* – ампула; *2* – стеклянная палочка; *3* – воронка; *4* – стеклянный боек; *5* – мерная колба

вают через верхнее пробитое отверстие из промывалки (см. рис. 31) чистой водой, употребляя не менее чем шестикратный по емкости ампулы объем воды. Промытую ампулу удаляют, а в мерную колбу *5* (см. разд. 4.2) доливают чистую воду до метки.

Сухое содержимое фиксаналов переводят в мерную колбу аналогичным образом. Когда ампула будет разбита, то легким постукиванием и осторожным встряхиванием сухое вещество высыпают в колбу, а затем ампулу промывают.

Бюксы – стеклянные сосуды с пришлифованной крышкой, применяемые для хранения и взвешивания жидких и твердых веществ в небольших количествах, образцов и проб (рис. 57).

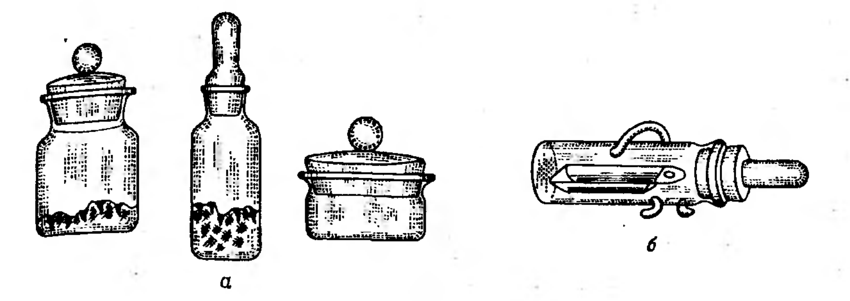


Рис. 57. Бюксы обычные (*а*) и типа "собачка" (*б*)

Пришлифованные поверхности у бюксов не смазывают во избежание попадания смазки в вещество.

Если нужна высокая герметичность, то применяют бюксы с прозрачными оплавленными шлифами (см. разд. 2.5, шлифы).

Взвешивание лодочек после сжигания или прокаливания пробы вещества производят в бюксах типа "собачка" (рис. 57, *б*). Применяют такие бюксы в тех случаях, когда остаток от сжигания или прокаливания может взаимодействовать с воздухом и его примесями.

2.7. Холодильники

Холодильник – это прибор для конденсации пара при помощи охлаждающей среды, чаще всего воды. Холодильники устанавливают либо наклонно, когда нужно собрать конденсат в приемнике, либо вертикально для возврата конденсата в колбу с кипящей жидкостью. В этом случае холодильник называют *обратным*. Если температура затвердевания конденсата выше температуры охлаждающей воды, то в холодильник подают нагретую в термостате воду, предотвращающую намерзание конденсата во внутренней трубке холодильника. На рис. 58 представлены наиболее часто используемые холодильники.

Прямоточный холодильник Вейгеля – Либиха (рис. 58, *а*) был предложен в 1771 г. Вейгелем и затем использован Либихом. Этот холодильник обычно применяют для перегонки жидкостей с температурой кипения от 100 до 150 °С (см. разд. 8.4). Холодильник имеет охлаждающую рубашку относительно большого диаметра. Коэффициент теплообмена для холодильников Вейгеля – Либиха длиной от 300 до 1000 мм изменяется от 105 до 35 Вт/(м^2·К), т.е. уменьшается с увеличением длины холодильника. Поэтому целесообразно применять вместо одного длинного холодильника два холодильника меньших размеров.

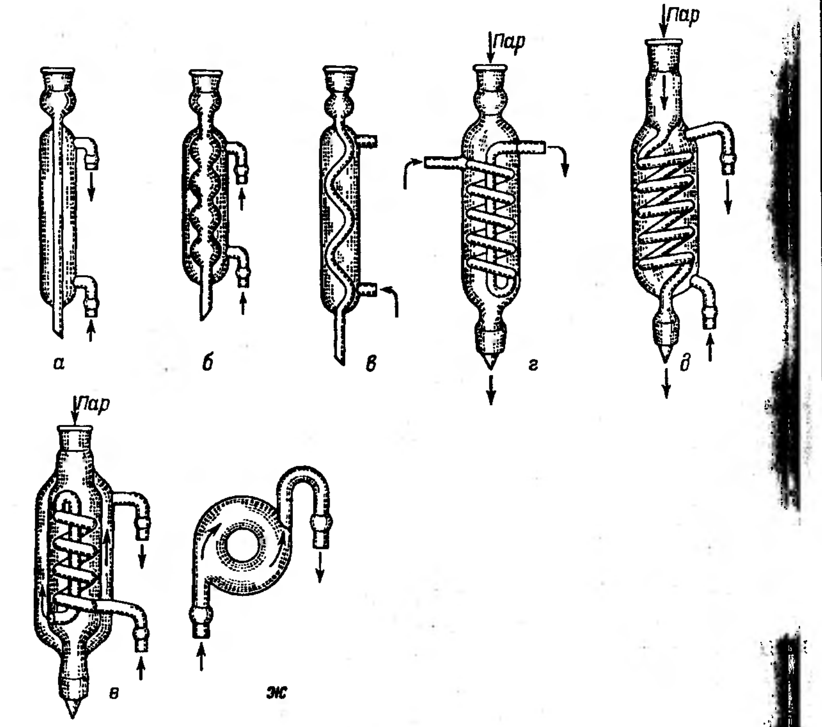


Рис. 58. Стеклянные холодильники: **Вейгеля – Либиха (*а*), Аллина (*б*), Веста** (*в*), Грэхема (*г*), Димрота (*д*), **Фридерихса (*е*) и тангенциальный ввод воды в** холодильник (*ж*)

Холодильник Вейгеля – Либиха может выполнять функции и воздушного холодильника, если его расположить вертикально и пар высококипящей жидкости направить в рубашку через верхний отросток, а из нижнего отбирать конденсат. В результате разогрева в центральной трубке возникнет непрерывный вертикальный поток холодного воздуха. В этом случае наиболее эффективные холодильники с более широкой центральной трубкой и возможно более меньшим диаметром окружающей ее рубашки.

Либих Юстус (1803–1873) – немецкий химик-органик и аналитик.

Шариковый холодильник Аллина (рис. 58, *б*) является типичным обратным холодильником. Благодаря большей поверхности охлаждения холодильники Аллина короче холодильников Вейгеля – Либиха. Через шариковый холодильник удобно вставлять ось мешалки, вводить в реактор различные вещества, хорошо смываемые в колбу конденсатом и подогреваемые им. Обычно

число шариков у таких холодильников колеблется от 3 до 8. По эффективности в качестве обратного холодильника холодильник Аллина уступает холодильнику Димрота (рис. 58, *г*), выдерживающему значительные перепады температур. Во избежание захлебывания, когда конденсат не успевает стекать обратно в колбу с кипящей жидкостью, обратный шариковый холодильник устанавливают в наклонном положении, но наклон не должен быть слишком большим, чтобы конденсат не скапливался в шарах. Скопление конденсата приводит к уменьшению эффективной охлаждающей поверхности холодильника.

Аллин (Аллен) Альфред Генри (1847–1904) – немецкий **химик-органик и** аналитик.

Холодильник Веста (рис. 58, *в*) имеет охлаждающую рубашку небольшого диаметра, близко расположенную к центральной несколько изогнутой трубке. Он более производителен, чем холодильник Вейгеля – Либиха. В одних и тех же условиях перегонки жидкости холодильник Веста имеет вдвое больший коэффициент теплообмена, чем прямоточный. Такой же эффективностью обладает спиральный холодильник Грэхема (рис. 58, *д*). Его используют для конденсации пара легколетучих жидкостей. Оба холодильника задерживают во внутренней трубке часть конденсата и поэтому мало пригодны для фракционной перегонки.

Холодильник Димрота (рис. 58, *г*) рекомендуется в качестве обратного холодильника. Он имеет наиболее высокий коэффициент теплообмена, достигающий 120 Вт/(м^2·К). Его не используют для фракционной перегонки жидких смесей из-за большого газового объема и способности задерживать в наклонном положении много конденсата.

Грэхем Томас (1805–1869) – английский физикохимик. Изучал диффузию газов и жидкостей через мембраны.

Вест Роберт (р. 1928) – американский химик-органик.

Димрот Отто (1872–1940) – немецкий химик-органик.

Холодильник Фридерихса (рис. 58, *е*). В этом холодильнике пар омывает змеевиковую трубку с проточной водой и стенки внутренней широкой цилиндрической трубки, снаружи которой течет вода, поступающая из змеевика. Этот холодильник с интенсивным охлаждением пара является в сущности комбинацией холодильников Вейгеля – Либиха и Димрота. Он очень эффективен для фракционной перегонки жидких смесей, так как в нем конденсат практически не задерживается.

Чтобы улучшить работу холодильников с рубашкой, усилив перенос теплоты, создают турбулентный поток охлаждающей жидкости. Для этого трубки подачи и отвода жидкости рубашки

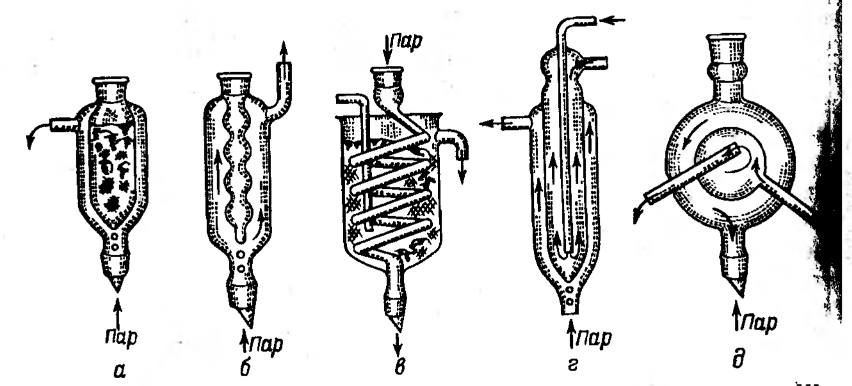


Рис. 59. Камерные холодильники: патронного типа (*а*, *б*), Штеделера (*в*), Ширма – Гопкинса (*г*) и Сокслета (*д*)

припаивают так, чтобы их оси были расположены тангенциально по отношению к рубашке (рис. 58, *ж*). Тогда вода или другая охлаждающая жидкость начнет двигаться в холодильнике по спирали.

Холодильники патронного типа (рис. 59, *а*, *б*). В них центральная часть – патрон – заполнена твердой или жидкой охлаждающей смесью (см. разд. 6.11). Такие холодильники для низкокипящих жидкостей являются обратными. К их числу принадлежит и холодильник Штеделера (рис. 59, *в*), в котором конденсация пара происходит в змеевике, охлаждаемом жидкими и твердыми смесями. Жидкость, образующаяся при плавлении твердого хладоагента, сливается через боковой патрубок. Через левую трубку, доходящую до дна чаши холодильника, подают жидкий компонент твердо-жидкостной охлаждающей смеси.

Штеделер Георг Андреас (1841–1871) – немецкий химик-органик.

Пальчиковый холодильник Ширма-Гопкинса (рис. 59, *г*) состоит из рубашки, через которую пропускают пар, и "пальца", находящегося внутри рубашки, – устройства, через которое протекает жидкий хладоагент. При использовании пальчикового холодильника скорость потока пара должна быть возможно более низкой.

Сферический холодильник Сокслета (рис. 59, *д*) применяют чаще как обратный холодильник. Пар проходит между наружной стенкой, охлаждаемой воздухом, и наружной стенкой внутреннего шара, через который циркулирует хладоагент. Холодильник Сокслета используют также при перегонке жидкостей с высокой температурой кипения.

Сокслет Фридрих (1848–1926) – немецкий агрохимик.

2.8. Ступки, чашки, тигли, лодочки и шпатели

Ступки служат для ручного измельчения твердых веществ. Выбор ступки зависит от твердости вещества. Они могут быть фарфоровыми, металлическими, из полистирола, стеклянными и агатовыми. Твердость материала ступки всегда должна быть больше твердости истираемого вещества. Измельчение твердого вещества, какую бы ступку ни выбрали, приводит к загрязнению его материалом ступки. Поэтому измельчение особо чистых веществ следует проводить иным способом.

Для грубого измельчения технических продуктов применяют стальную ступку Абиха (рис. 60, *а*), изготовленную из вязкой, ударопрочной хромоникелевой стали. Конец стального пестика *1*, соприкасающийся с веществом, имеет насечку *4*. Вещество дробят ударом молотка по пестику, поворачивая его после каждого удара. Окончательное измельчение и растирание вещества ведут путем вращения пестика с легким нажимом уже без применения молотка. Для удобства удаления измельченного материала цилиндр *3* ступки делают съемным.

Абих Вильгельм Герман (1806–1886) – русский академик, геолог и географ. Исследователь Кавказа и Ирана.

Фарфоровые ступки (рис. 60, *б*) наиболее распространены в лабораториях. Для истирания вещества его насыпают в ступку на 1/3 ее объема. Сначала осторожными ударами пестика разбивают крупные куски, доводя их до размеров пшеничного зерна, а затем медленно растирают круговыми движениями пестика, не прижимая его сильно к стенкам ступки. Во время измельчения вещество периодически счищают со стенок и пестика фарфоровым шпателем, собирая вещество к центру ступки. Гигроскопичные и токсичные вещества измельчают, поместив ступку с пестиком в полиэтиленовый пакет, открытый верх которого завязывают у конца пестика. При измельчении завязанное место стараются удерживать рукой.

После удаления из ступки измельченного вещества ее вместе с пестиком тщательно промывают, не откладывая эту операцию на последующие дни. Если часть измельченного вещества плотно пристала к стенкам ступки и пес-

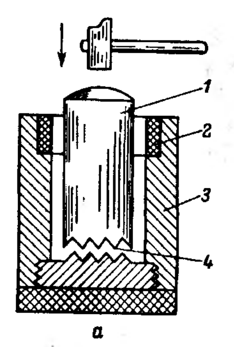




Рис. 60. Ступки: Абиха (*а*) и фарфоровая (*б*):

1 – пестик; *2* – фторопластовое кольцо; *3* – цилиндр; *4* – насечки

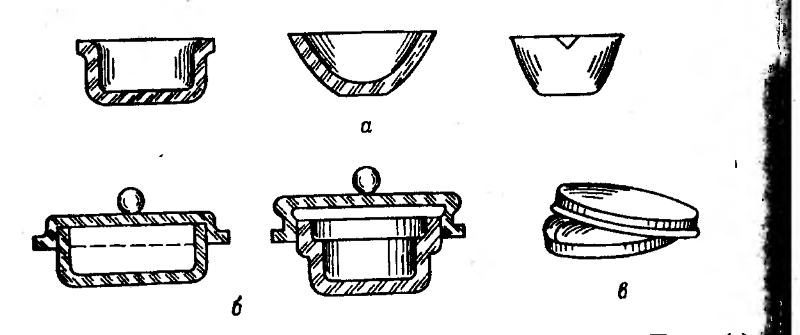


Рис. 61. Чашки: фарфоровые и кварцевые (*а*), Коха (*б*) и Петри (*в*)

тику, в ступке растирают немного кристаллического оксида алюминия (корунда) или чистого кварцевого песка, можно и измельченного кварцевого стекла.

Агатовые ступки по внешнему виду аналогичны фарфоровым и используются для тех же целей. Максимальная загрузка истираемого вещества в такой ступке не должна превышать 2 см^3. Кристаллы кварца SiO_2, корунда Al_2O_3, касситерита SnO_2 и других веществ с твердостью более 6 единиц по шкале Мооса в агатовых ступках растирать нельзя из-за их механической деструкции. Потеря массы ступки и пестика (в %) при истирании корунда и кварца в фарфоровой ступке составляет соответственно 10,2 и 4,3, а в агатовой – 2,1 и 1,2.

Для смешивания легко истираемых веществ, в которых недопустимо присутствие примесей соединений металлов, используют ступки из полистирола с пестиком из органического стекла (см. разд. 1.3).

Чашки (рис. 61) применяют для выпаривания различных по составу растворов и для работ с биологическими средами. Они могут быть фарфоровыми, платиновыми, серебряными, кварцевыми, из стекла марки "пирекс".

Фарфоровые чашки (см. разд. 1.2) могут быть плоскодонными и круглодонными (рис. 61, *а*). Внутри они покрыты глазурью, снаружи глазурь доходит до 1/3–1/2 высоты от края чашки. Круглодонные чашки легче очищать от остатков выпаренного вещества. Кроме того в таких чашках к концу упаривания раствора осадок собирается в центре, а не размазывается по всему дну, как в плоскодонных. Последние следует применять для упаривания растворов до начала кристаллизации вещества. Такая чашка при охлаждении упаренного раствора превращается в кристаллизатор.

Платиновые чашки имеют форму фарфоровых; их применяют для упаривания растворов, содержащих фтороводородную

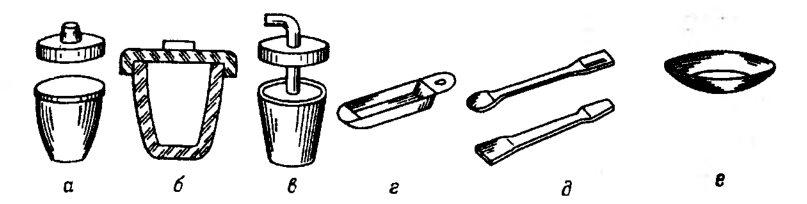


Рис. 62. Тигли (*а – в*), лодочки (*г*), шпатель (*д*) и часовое стекло (*е*)

кислоту и ее соли. Перед работой платиновые чашки обрабатывают 6 *М* хлороводородной кислотой до исчезновения желтовато-фиолетовых пятен (соединения железа) на их поверхности, которая должна быть серебристой и неокрашенной.

В фарфоровых чашках растворы упаривают либо на жидкостных банях, либо на воздушных или песчаных (см. разд. 6.1). Упаривать растворы в стеклянных и кварцевых чашках на песчаных банях не рекомендуется (см. разд. 1.1). При использовании платиновых чашек песок бани должен быть тщательно обработан разбавленной хлороводородной кислотой для удаления из него примесей соединений железа.

Стеклянные и кварцевые чашки Коха (рис. 61, *б*) используют для хранения твердых нелетучих веществ и для биологических работ, а *чашки Петри* (рис. 61, *в*), изготовленные из более тонкостенного стекла с невысоким бортиком, применяют в демонстрационных опытах при использовании проекторов типа "Полилюкс" или "Кадоскоп", а также для взвешивания твердых веществ и выпаривания на воздухе растворов (как кристаллизаторы).

Кох Роберт (1843–1910) – немецкий бактериолог. Открыл бактерии холеры, туберкулеза и сибирской язвы.

Петри Эдуард Юльевич (1854–1899) – русский антрополог и географ.

Тигли – конические сосуды из огнеупорных материалов для прокаливания или сжигания различных веществ в аналитических операциях (рис. 62, *а–в*). Изготавливают тигли из керамики, стекла и металлов. Внешний вид тигля из огнеупорного стекла марки "викор" приведен на рис. 62, *а*. Все тигли, как правило, снабжают крышками. Нагревают тигли либо в тигельных и муфельных печах (см. разд. 6.6), либо на газовых горелках (см. разд. 6.2) без асбестированных сеток, размещая тигель в фарфоровом треугольнике (см. рис. 14).

Фарфоровые тигли выдерживают нагрев до 1200 °С. Более термостойкими являются тигли из алунда (до 1500 °С), графита (в восстановительной атмосфере до 3000 °С). Изготавливают

тигли и из других огнеупорных материалов (см. разд. 1.2): карбидов титана и циркония (2700–3000 °С), диоксида циркония (2500 °С), оксидов бериллия и кальция (2400 °С).

Тигли из платины, серебра и никеля выдерживают нагрев без деформации соответственно до 1400, 700 и 1100 °С. Области применения тиглей из этих металлов определяются их химической устойчивостью (см. разд. 1.4).

Прокаливание вещества в токе инертного газа или газа-восстановителя ведут в платиновых и фарфоровых тиглях Розе (рис. 62, *в*). Крышка этого тигля снабжена трубкой, по которой в тигель подают нужный газ, предварительно тщательно его высушив (см. разд. 10.3).

Розе Генрих (1795–1864) – немецкий профессор аналитической химии.

Лодочки (рис. 62, *г*), как и тигли, служат для прокаливания веществ при их анализе и для синтеза небольших количеств соединений путем взаимодействия твердых фаз с газами при нагревании. Лодочки изготавливают из тех же материалов, что и тигли. Фарфоровые лодочки глазурью не покрывают; обычно они имеют кольцо, за которое их можно извлекать из муфельной печи или трубки-реактора.

Шпатели-ложки или шпатели (рис. 62, *д*) бывают фарфоровые, платиновые, из нержавеющей стали, полимерных материалов. Они необходимы для извлечения веществ из сосудов, для смешивания твердых веществ, снятия осадков с фильтров и других операций.

Часовые стекла (рис. 62, *е*) служат крышками химических стаканов, колб и миниатюрными чашками для взвешивания небольших количеств веществ или выпаривания. Стаканы с нагретыми жидкостями, особенно после их упаривания, обязательно надо накрывать часовыми стеклами во избежание загрязнений. Стекло в этом случае играет роль и крышки, и конденсатора пара. Образовавшиеся капли стекают к центру часового стекла и падают в стакан с жидкостью.

2.9. Очистка и сушка химической посуды

Очистка химической посуды предопределяет качество исследований, выполненных при повторном ее использовании. Наиболее тщательной должна быть очистка посуды, применяемой в операциях с особо чистыми веществами. Поверхность стеклянных, фарфоровых, металлических и полимерных материалов может содержать жировые и смолистые загрязнения, органические и неорганические соединения и аэрозольные частицы. Примеси могут сорбироваться на поверхности, или вымываться из стенок химической посуды.

На загрязнения, попадающие в химическую посуду из воздуха, часто не обращают внимания, так как они визуально часто незаметны. Между тем городской воздух содержит от $3 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ г/л пыли, в которую входит SiO_2 (до 60%), Al_2O_3 (до 40%), Fe_2O_3 (до 16%), $CaCO_3$ (до 6%), $MgCO_3$ (до 0,8%), Pb (до 0,05%), соединения меди, натрия, хлориды, сульфаты и другие примеси. В частности, установлено, что в 6 *М* растворе HCl, оставленном на 8 сут в открытом стакане, появляется от $2 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ г свинца. Особенно много в воздухе химических лабораторий примесей хлороводорода, аммиака и хлорида аммония.

Грубые механические загрязнения удаляют с химической посуды при помощи различных волосяных щеток и ершей с применением горячего раствора мыла или стирального порошка (применение металлических щеток и ершей не допускается!). Грубые загрязнения из стеклянных и кварцевых сосудов нельзя удалять при помощи песка, активированного угля, силикагеля и других твердых частиц, поскольку они могут оставить на поверхности царапины, часто почти незаметные, но способствующие разрушению стекла. Если волосяным ершом не удается проникнуть к месту загрязнений, в мыльный раствор следует набросать обрезки фильтровальной бумаги или кусочки тканевых материалов, а затем многократно встряхнуть очищаемый сосуд.

После удаления грубых загрязнений органическим растворителем снимают оставшиеся жировые пятна. Этого можно достичь и обработкой посуды "острым" паром в течение 30–60 мин. Паровая обработка позволяет удалить с поверхности пятна воска, парафина, различных продуктов переработки нефти. Попутно происходит выщелачивание стекла, удаление из него полисиликатов щелочных металлов с одновременным их гидролизом и образованием на поверхности стекла своеобразной защитной пленки из диоксида кремния.

После этих операций для дальнейшей очистки используют специальные моющие смеси.

Хромовая смесь состоит из дихромата калия и концентрированной серной кислоты (5–9 г $K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$ на 100 мл концентрированной H_2SO_4). Эта смесь в результате реакции

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightleftarrows 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

содержит некоторое количество триоксида хрома – более сильного окислителя, чем дихромат калия и концентрированная серная кислота.

Смесь разрушает многие органические вещества и превращает пленки и пятна оксидов и других соединений металлов в хорошо растворимые в воде гидросульфаты и гидрохроматы.

Обработку посуды проводят под тягой, так как смесь выделяет ядовитый и летучий CrO_3. Смесь становится непригодной, как только она приобретет зеленую окраску в результате восстановления Cr^{VI} в Cr^{III}. Хранят смесь в толстостенном фарфоровом стакане, закрытом толстой стеклянной пластинкой.

Для хорошей очистки стеклянной и кварцевой посуды достаточно наполнить эту посуду (или погрузить в смесь) подогретой до 50–60 °C смесью на 5–10 мин. Посуду, извлеченную из хромовой смеси, сначала промывают водопроводной водой, а затем несколько раз нагретой до 70–80 °C чистой водой до отсутствия в пробе ионов CrO_4^{2-}.

Хромовая смесь непригодна для очистки стеклянных пористых фильтров и других пористых масс из-за сильной адсорбции $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и $Cr_2O_7^{2-}$ порами (фильтры приобретают зеленую окраску). Ионы хрома не извлекаются из пор даже при многократном кипячении стеклянных фильтров в чистой воде.

Хромовая смесь не удаляет с поверхности сосудов такие загрязнения как воск, парафин, керосин и различные продукты перегонки нефти. Нельзя удалить со стеклянной поверхности и остатки солей бария, образующих после обработки хромовой смесью плотно пристающий к стеклу сульфат бария.

Перманганатная смесь состоит из 3–4%-го водного раствора перманганата калия, содержащего 3–5 мл концентрированной H_2SO_4 на 100 мл раствора. Для очистки химической посуды применяют нагретую до 50–60 °C смесь. Если после обработки такой смесью на стенках посуды появляется бурый налет MnO_2, то его удаляют, ополаскивая сосуд концентрированной хлороводородной кислотой, водным раствором $H_2C_2O_4$, 5%-м водным раствором гидросульфита натрия $NaHSO_3$. После обработки посуды любым из перечисленных реагентов ее тщательно ополаскивают чистой водой. Не рекомендуется применять щелочную перманганатную смесь для очистки стеклянных и кварцевых сосудов (см. разд. 1.1). Признаком отработанности смеси является исчезновение ее фиолетовой окраски.

Смесь Комаровского состоит из равных объемов 5–6%-го водного раствора пероксида водорода и 6 *М* хлороводородной кислоты. Ее применяют для удаления поверхностных загрязнений со стекла, кварца и полимерных материалов. Эта смесь оставляет поверхность более чистой, чем хромовая или перманганатная. Перед использованием смесь Комаровского подогревают до 30–40 °C, а после ополаскивания сосудов чистой водой проверяют на отсутствие в воде ионов Cl^- (проба с $AgNO_3$).

Смесь Тарасова состоит из любого стирального порошка (10 г), карбоната аммония (50 г), этилендиаминтетрауксусной кислоты (50 г), лимонной кислоты (50 г), растворенных в 10 л чистой воды. В эту смесь входят эффективные комплексообразующие реагенты, связывающие в устойчивые и хорошо растворимые в воде комплексные соединения многие примеси, сорбируемые поверхностью стекла, кварца и полимерных материалов.

Перед применением смесь Тарасова нагревают до 60–70 °C. Очищаемую химическую посуду выдерживают в смеси 10–15 мин, а затем тщательно промывают чистой водой. Установлено, что такая обработка приводит к практически полному удалению примесей железа, кальция, меди, фосфора и серы в виде различных соединений, с поверхности извлекаются даже мельчайшие частицы сульфата бария и оксида алюминия.

Тарасов Сергей Федорович (1902–1978) – русский полковник инженерно-химических войск.

Среди других комплексообразователей наиболее подробно изучено действие на поверхностные примеси дитизона и диэтилдитиокарбамата натрия.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) $C_6H_5N{=}NC(S)(NH)_2C_6H_5$ в виде 0,001%-го раствора в CCl_4 зеленого цвета обладает способностью к групповому переводу в раствор соединений многих элементов, особенно $Hg^{(II)}$, Pd^{II}, Te^{IV}, Ag^{I}, Cu^{II}, Bi, Zn и Fe^{III}, в форме дитизонатов. Даже обычная дистиллированная вода, всегда содержащая микропримеси соединений некоторых из перечисленных выше элементов, реагирует с дитизоном.

Химическую посуду встряхивают с раствором дитизона в течение 5–10 мин, затем ополаскивают водно-спиртовым раствором и чистой водой.

Таким же групповым действием по удалению сорбированных на поверхности стекла или кварца обладает 1–3%-й водный раствор *диэтилдитиокарбамата натрия* $NaS(C_2H_5)_2NCS$.

Если известно, с какими веществами работали в химической посуде до ее очистки, то целесообразно подобрать селективный комплексообразователь: например, для удаления соединений меди, железа, кобальта и никеля подходит 6–10%-й водный раствор *купферона* $C_6H_5N(ONH_4)NO$. После этого реагента посуду промывают разбавленной (1:1) HNO_3 и затем чистой водой.

Приведем еще несколько практических рецептов для очистки стеклянной посуды. Если необходимо удалить следы керосина, применяют водную суспензию $Ca(OH)_2$ (10 мл на каждые 100 мл объема посуды). Энергичное встряхивание повторяют 3–4 раза с новой порцией суспензии.

Очень хорошо удаляет поверхностные загрязнения диоксид азота NO_2. Для получения его в очищаемую посуду наливают 3 мл концентрированной HNO_3 и 1 мл этанола. Посуду закрывают полиэтиленовый пробкой с капилляром и оставляют в вытяжном шкафу на некоторое время. Затем сосуд тщательно ополаскивают чистой водой до отрицательной пробы на анион NO_3^-.

Во всех случаях полезно знать, чем загрязнена посуда, тогда проще подобрать и соответствующее моющее средство.

Платиновую посуду очищают с помощью перечисленных реагентов. Если они не помогают, то, например, в платиновом тигле плавят дисульфат калия $K_2S_2O_7$, насыпая его до верхней кромки тигля. Плавят осторожно, постепенно нагревая тигель. Расплав быстро выливают в сухой песок, а тигель с приставшим к его стенкам застывшим расплавом опускают в кипящую чистую воду до полного растворения корки образовавшегося K_2SO_4.

Для удаления примесей с поверхности платиновой посуды предлагают также расплавлять в ней смесь карбоната и тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$, взятых в соотношении 3:1. Механическую очистку платиновой посуды проводят тонкими порошками $BaCO_3$ или смесью пудры из Al_2O_3 и MgO. Неровности поверхности чашек и тиглей устраняют круглым куском агата или деревянной болванкой из дуба или бука.

Сушка. Вымытую посуду высушивают, предпринимая все меры предосторожности от загрязнения ее примесями воздушной среды.

Для этой цели используют приборы, снабженные устройствами для подогрева и обеспыливания воздуха, подаваемого по полипропиленовым трубкам, на которые надевают вымытую посуду (рис. 63, *а*). Отсасывается воздух через отверстия, расположенные у основания трубок, и снова направляется для подогрева и обеспыливания. Фирмы выпускают и простые штативы-сушилки (рис. 63, *б*), изготовленные, как правило, из полимерных материалов. Такие сушилки располагают над раковинами или специальными поддонами для сбора стекающей воды. Трубки или штыри всех сушилок регулярно протирают фильтровальной бумагой и закрывают неиспользуемые держатели посуды удлиненными стеклянными пробирками.

Для сушки посуды используют и обычный сушильный шкаф (см. разд. 6.10).

Вымытую посуду сушат в нем при 80–105 °С, располагая ее на эмалированных поддонах или в кюветах из полипропилена. Высушенную посуду для охлаждения оставляют на некоторое

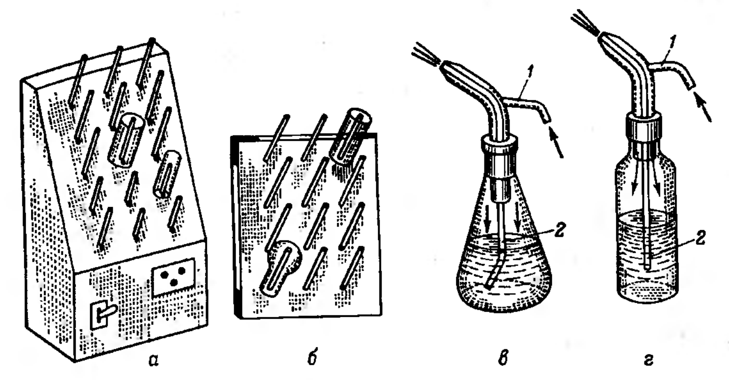


Рис. 63. Штативы сушилок (*а, б*) и пульверизаторы (*в, г*):
1 – трубка подачи воздуха; *2* – капилляр

время в выключенном сушильном шкафу, а затем переносят в специальный бокс для хранения или в большой эксикатор (см. рис. 32), свободный от осушителя.

Допускается сушка отмытой посуды ополаскиванием сначала чистым этанолом, а затем диэтиловым эфиром или ацетоном. Спирт удаляет воду с поверхности, а эфир или ацетон смывают пленку спирта и легко испаряются со стенок сосуда.

Методом контроля чистоты отмытой стеклянной и кварцевой поверхности является наблюдение за поведением на ней водяной пленки. Если поверхность свободна от примесей гидрофобных веществ (малорастворимые, не взаимодействующие с водой вещества), то водяная пленка распределяется тонким равномерным слоем, смачивая всю поверхность сосуда без разрывов в водяной пленке. Загрязненная поверхность смачивается водой неравномерно, отдельными участками. Минимальное количество обнаруживаемых этим визуальным методом загрязнений составляет $1\cdot10^{-7}$–$1\cdot10^{-5}$ г/см^2.

Более чувствительным является *метод распыления чистой воды* на отмытую поверхность при помощи пульверизаторов (рис. 63, *в*). При отсутствии гидрофобных загрязнений мельчайшие капельки воды будут смачивать поверхность и покрывать ее сплошной водяной пленкой. В местах же загрязнений будет наблюдаться скопление капель. Метод позволяет обнаружить $2\cdot10^{-8}$–$3\cdot10^{-7}$ г/см^2 гидрофобного вещества.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Правдин П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. М.: Химия, 1978.

Лабораторная химическая посуда, каталог, М.: Академиздат, 1963.

Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965.

Берлин А.Я. Техника лабораторных работ в органической химии. М.: Химия, 1973.

Лабораторная техника органической химии/Под ред. Б.Кейла, перевод с чешского. М.: Мир, 1966.

Павлов В.П., Макевнин М.П. Стеклянная аппаратура для производства чистых веществ. М.: Машиностроение, 1972.

Степин Б.Д. Хранение особо чистых веществ. Химическая промышленность, 1969. № 3, с. 52.

Степин Б.Д., Рябенко Е.А. и др. Исследование вымывания неорганических примесей из фторопласта-4. Труды ИРЕА, 1976. В. 38, с. 100.

Тарасов С.Ф., Синегуб–Лавренко А.А. и др. Составы для отмывания поверхности изделий из полимерных материалов. Труды ИРЕА, 1969. В. 31, с. 482.

Блюм Г.З. и др. Методы фасовки высокочистых жидкостей. М.: НИИТЭХИМ, 1985.

Глава 3

ВЕСЫ И ВЗВЕШИВАНИЕ

Весы – приборы для определения массы тела. Массу тела находят созданием при помощи гирь уравновешивающей силы, возвращающей подвижную часть весов в исходное положение равновесия. Таким образом, весы являются сравнивающим устройством.

Масса данного вещества – мера его инерционных и гравитационных свойств. В рамках применимости нерелятивистской механики масса вещества – неизменное его свойство.

Понятия “масса” и “вес” неадекватны. Понятие массы как скалярной величины следует использовать во всех случаях, когда имеется в виду свойство вещества, характеризующее его инерционность и способность создавать гравитационное поле. Масса не зависит от ускорения свободного падения g. Массу вещества определяют взвешиванием на весах.

Понятие “вес” используют только как понятие силы, возникающей при взаимодействии вещества с гравитационным полем. Вес пропорционален ускорению свободного падения, равен mg и представляет собой векторную величину. Как и любая другая сила, вес выражается в ньютонах и определяется специальными силоизмерительными приборами.

В лабораторной практике единицей массы m является грамм (г) и его дольные единицы – миллиграмм (мг) и микрограмм (мкг, 10^{-6} г).

В английской и немецкой химической литературе вместо микрограмма иногда применяют устаревшую, внесистемную единицу массы “гамма” γ.

Лабораторные весы традиционно делят на *технохимические* (обычно более грубые), *аналитические* (микроаналитические, ультрамикроаналитические, более чувствительные) и *специальные* (для особых целей).

По способу создания уравновешивающей силы весы подразделяют на *механические гиревые* (равноплечие и неравноплечие), *квадрантные* (маятниковое уравновешивающее устройство), *пружинные* (торзионные, крутильные), *гидростатические* и некоторые другие.

Ранее наиболее распространенные простые аналитические двухчашечные равноплечие весы с трехпризменным коромыслом и рейтером (*рейтер* – проволочная гиря-”наездник” с массой 1 или 5 мг), перемещаемым вручную вдоль шкалы на коромысле, в настоящее время выходят из употребления. Их практически сменили аналитические равноплечие весы с демпфером, вейтографом (см. ниже) и встроенными гирями. Эти весы не только упрощают и ускоряют взвешивание, но и способствуют повышению его точности. Больше стали использовать и одноплечие (одночашечные) двухпризменные весы.

Главная тенденция в развитии техники взвешивания – конструирование устройств, дающих информацию о массе тела в форме цифровых электрических сигналов с применением электронной и микропроцессорной техники.

3.1. Технохимические весы

Технохимические весы применяют для измерения относительно больших масс (от 100 г до 1 кг) с точностью от 0,05 до 0,5 г. По конструкции технохимические весы бывают равноплечими, трехпризменными (рис. 64) и двухпризменными, одночашечными (рис. 65), называемыми еще квадрантными (от лат. quardrans – четвертая часть, что означает перемещение грузового плеча *2* в секторе с центральным углом 90°).

Равноплечие коромысловые весы (рис. 64) характеризуются одинаковым расстоянием от центров грузоподъемных призм *1* (рис. 64, *б*) до точки опоры центральной призмы *3* (опорной призмы). Для уменьшения массы коромысло *5* весов делают из дюралюминия, сплавов на основе титана большой прочности и с малым коэффициентом термического расширения. У двуплечих весов осями вращения и точками приложения масс служат три призмы *1* и *3* (рис. 64, *б*), которые должны быть расположены параллельно и в одной плоскости.

В качестве материала призм и подушек *2* и *4* для них чаще всего применяют агат – малогигроскопичный и химически устойчивый в воздушной среде минерал. Используют также корунд – плавленый оксид алюминия Al_2O_3 в технохимических весах с нагрузкой более 200 г. Подушки *2* весов, как правило, плоские. Лезвия призм *1* и *3* и рабочую плоскость подушек после шлифовки подвергают еще и алмазной полировке.

Твердость агата и корунда (лейкосапфира) по шкале Мооса равна соответственно 7 и 9. По своим физико-механическим свойствам корунд намного превосходит агат. Его недостаток – склонность к сколообразованию и хрупкость. Твердость подушек должна быть выше твердости призм, но пока надлежащего материала кроме карбида кремния SiC не найдено.

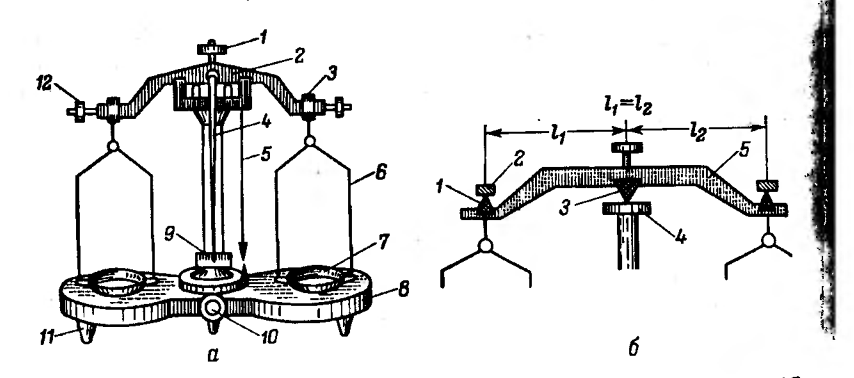


Рис. 64. Технохимические весы (*а*) и устройство равноплечего коромысла (*б*):

а: *1* – винт с гайкой; *2* – коромысло; *3* – серьга; *4* – стрелка; *5* – отвес; *6* – стремена; *7* – чашки; *8* – основание весов; *9* – шкала; *10* – арретир; *11* – ножки; *12* – балансировочные гайки

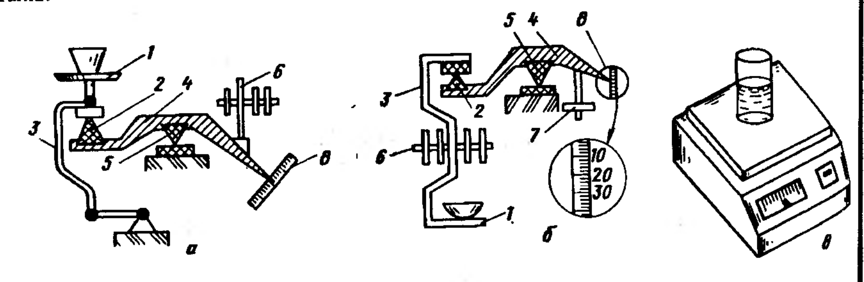


Рис. 65. Устройство двухпризменных одночашечных весов (*а*, *б*) и их внешний вид (*в*):

1 – чашка с грузом; *2* – грузоподъемная призма; *3* – шарнирная система; *4* – коромысло; *5* – опорная призма; *6* – встроенные гири; *7* – противовес; *8* – микрошкала

При равенстве масс взвешиваемого вещества и гирек стрелка *4* коромысла *2* (рис. 64, *а*) указывает на центр шкалы *9* весов *(нулевое положение)*. Перед взвешиванием весы устанавливают в строго горизонтальном положении либо при помощи отвеса *5*, либо по жидкостному уровню. Затем поворотом ручки *10 арретира* (см. разд. 3.2) опускают центральную призму *3* коромысла *5* (рис. 64, *б*) на опорную подушку *4*, одновременно опускаются и упоры чашек *7* (рис. 64, *а*). С этого момента все три призмы касаются своих подушек и начинаются колебания коромысла около положения равновесия: стрелка *4* (рис. 64, *а*) через 2–3 с начинает отклоняться вправо и влево от нуля на одно и то же число делений с точностью ±2 деления. Если этого не происходит, то при помощи балансировочных гаек *12* добиваются равновесия правого и левого плечей коромысла.

Весы, пригодные к работе, прежде всего не должны изменять положение своего нуля при многократном нагружении и разгружении чашек. Перед каждым помещением взвешиваемого вещества или гирек на чашки весов необходимо арретиром привести весы в нерабочее положение, когда между ребрами призм и их подушками появляются просветы в 0,1–0,2 мм.

Принято груз помещать на левую чашку весов, а гирьки из разновеса – на правую.

Разновес. Для взвешивания на технохимических трехпризменных весах (см. рис. 64, *а*) применяют разновес – набор граммовых и миллиграммовых гирь, расположенных в гнездах деревянного ящичка с внутренней бархатной или другой мягкой, не выделяющей волокон и других частиц, прокладкой, предохраняющей гири от истирания. Гнезда миллиграммовых гирек закрыты стеклянной пластинкой, предохраняющей гири от пыли из воздуха. В ящичке расположен и пинцет с костяными или пластмассовыми наконечниками, с помощью которого берут и устанавливают на чашке весов гири. Для уравновешивания малых долей массы служит проволочная гиря, имеющая вид вилки. Ее называют гусариком, или *рейтером*. Рейтер имеет массу 1 или 5 мг.

Гири изготавливают из различных сплавов с многослойным хромовым покрытием. Каждая гирька имеет погрешности, которые при точной работе следует учитывать, погрешности указаны в паспорте разновеса.

При использовании разновеса ни в коем случае *нельзя касаться гирек руками*, и этого правила необходимо придерживаться с педантичной аккуратностью. Гирьки берут осторожно только пинцетом, не сильно его сжимая, так как пальцы рук всегда покрыты тонкой пленкой жира и влаги, которые не только увеличивают массу гирь, но и способствуют окислению металла. Разумеется, наконечники пинцета должны быть чистыми и обезжиренными. Ими нельзя касаться других предметов, кроме гирь.

Снятую с правой чашки весов гирьку немедленно ставят в соответствующее гнездо разновеса, но ни в коем случае не на основание весов или, что еще хуже, на весовой стол. Ящик разновеса открывают только на время переноса гирек на чашку весов и обратно в разновес. Стекло, закрывающее миллиграммовые гирьки, снимается при отсутствии на нем ручки легким нажатием на один из его концов. Тогда другой конец приподнимается и его можно захватить пальцами.

В каждом разновесе находится по две и по три гири одинаковой массы. Чтобы их не перепутать, первую гирьку оставляют без пометок, на второй ставят рядом с цифрой, означающей массу, одну звездочку (*), а на третьей – две звездочки.

Через каждые 6 месяцев разновес следует отправлять в весовую мастерскую на проверку. Протирать каким-либо растворителем помутневшие гирьки категорически запрещается. Разновес с такими гирьками надо немедленно отправить в весовую мастерскую.

Взвешивание при помощи гирь. После того, как взвешиваемый предмет установлен на левой чашке весов, коробку с разновесом ставят как можно ближе к правой чашке весов и при помощи пинцета берут гирю заведомо большей массы, чем предполагаемая масса предмета. Например, если ориентировочно допускают массу груза в 10 г, то взвешивание начинают с гири массой в 20 г. Эту гирю осторожно, без удара о чашку, помещают на середину правой чашки весов, а левой рукой поворачивают ручку арретира на столько, чтобы стрелка отклонилась не больше, чем на 2–3 деления шкалы. Отклонение стрелки влево указывает на перевес – избыток массы гирь, а отклонение вправо – на недостаток. Убедившись, что гиря в 20 г велика, ее снимают, предварительно опустив коромысло весов, и помешают в футляр разновеса на свое место и пробуют следующую гирю в 10 г. Если взвешиваемый груз перетягивает, то прибавляют на чашку весов следующую по значению массы гирю в 5 г и т.д. Так поступают до тех пор, пока после прибавления очередной гири чашка с гирями не станет перетягивать чашку с грузом.

Гири тяжелее 1 г помещают в середину чашки, и чем тяжелее гиря, тем ближе ее ставят к середине чашки. Гири легче 1 г помещают по краю чашки в порядке вынимания их из футляра разновеса. В разновесе все миллиграммовые гирьки должны лежать отогнутыми концами в одну сторону. Подобным образом их размещают и по краю чашки весов. Это позволяет быстро взвешивать.

Взвешивание заканчивают, когда стрелка весов станет отклоняться в обе стороны приблизительно на одно число делений. Массу груза устанавливают по пустым гнездам разновеса. Затем снимают гири с чашки весов в строго определенном порядке, начиная с самой крупной гири, и при этом еще раз проверяют запись массы груза.

Двухпризменные, или одночашечные, весы (рис. 65, *а, б*) представляют собой несимметричный рычаг с двумя призмами *2* и *5*. Опорная призма *5* опирается на неподвижную плоскую подушку. Грузоприемная подвеска имеет рейку с навешанными встроенными гирями *6* (в варианте *а* весов рейка находится на правом коромысле весов). Изображение микрошкалы *8* проецируется на экран отсчетного устройства, дающего непосредственные значения масс взвешиваемых предметов. В исходном положении

все встроенные гири нагружены на подвеску, и рычаг для весов типа *б* уравновешен противовесом *7*. После помещения на грузоприемную чашку *1* груза снимают с рейки такое число гирь, чтобы их суммарная масса приблизительно соответствовала массе груза. Разницу между массой груза и массой снятых гирь определяют по показаниям отсчетного устройства. При максимальных нагрузках 500 и 100 г точность взвешивания составляет соответственно 10 и 5 мг.

3.2. Аналитические весы

Аналитические весы – наиболее распространенный класс дву- и одноплечих коромысловых весов различных модификаций с максимальной нагрузкой до 200 г и чувствительностью 0,01–0,1 мг. *Микроаналитические весы* отличаются от аналитических лишь тем, что у них предельная нагрузка около 20 г, а чувствительность доведена до 0,01–0,001 мг. Под *ультрамикровесами* понимают все весы, чувствительность которых составляет 10^{-5}–10^{-3} мг, а максимальная нагрузка колеблется от 1 г до 10 г.

В аналитических весах новейших типов разновес находится около коромысла (встроенные гири) и навешивается на него либо механическим, либо автоматическим приспособлением при взвешивании вещества. В этом случае подбор гирь становится намного легче и проще, устраняется необходимость в тщательном центрировании на чашке гирь большой массы. Исключается также открывание дверцы весов, и поэтому внутри их не создаются воздушные вихри, нарушающие температурный режим взвешивания.

Основные узлы аналитических весов. Порядок взвешивания на аналитических весах разного вида определяется инструкцией, прилагаемой к каждому типу весов. Здесь рассмотрим наиболее важные узлы и характеристики взвешивания.

Арретир (нем. Arretier(ung), франц. arrêter – фиксировать, останавливать) – приспособление для установки и закрепления коромысла весов в нерабочем положении, чтобы предохранить ребра призм от быстрого изнашивания. Другое название этого приспособления – *изолир*. У арретированных весов ни одна призма не касается своих опорных агатовых подушек. Расстояние между ребром призмы и плоскостью подушки составляет у арретированных весов 0,1–0,3 мм. Такой небольшой зазор позволяет сохранять постоянными места соприкосновения призм с подушками и исключает сильные удары призм о грузоприемные подушки при неосторожном опускании коромысла арретиром. У арретированных весов чашки висят не на коромысле, а покоятся на упорах (см. рис. 64, *а*).

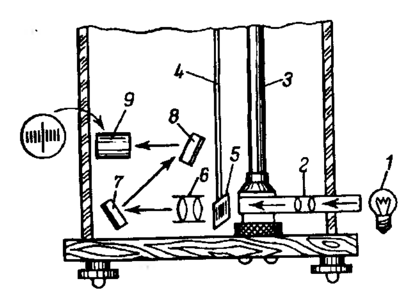




Рис. 66. Устройство вейтографа

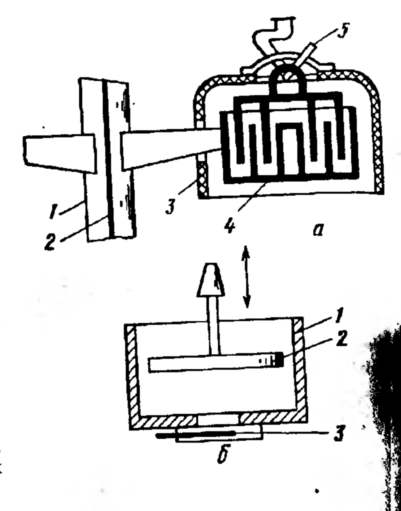


Рис. 67. Устройство демпфера Кюри (*а*) и пластинчатого демпфера (*б*):
а: *1* – стойка коромысла; *2* – стрелка весов; *3* – стакан, висящий на коромысле; *4* – стакан, закрепленный на стойке весов; *5* – крючок коромысла

Опускать арретир надо очень медленно, чтобы призмы мягко соприкоснулись с опорными подушками, а не ударились бы о них. Только тогда, когда коромысло весов начнет уже покачиваться и дрогнет конец стрелки, можно несколько ускорить движение арретира и опустить его до конца.

Пока весы не арретированы, ничего нельзя помещать на чашки, а также снимать с них что-либо или вообще трогать весы, открывать или закрывать боковые дверцы и поднимать переднюю.

Стрелка весов и шкала – наиболее простые отсчетные устройства для определения положения нулевой точки. При рассмотрении шкалы невооруженным глазом размер деления нельзя делать меньше 1 мм, так как это сильно затруднит наблюдение: оценить положение стрелки относительно шкалы можно только с точностью до 0,5 мм при условии, что стрелка движется вблизи шкалы.

В современных аналитических весах применяют для отсчета отклонения стрелки оптические устройства, позволяющие доводить точность отсчета до 0,001–0,005 мм. Такие устройства называют *вейтографами* (рис. 66). Луч света от осветителя *1*, расположенного сзади весов, проходит через линзы *2* и окно в колонке *3* коромысла и микрошкалу *5*, закрепленную в нижней части стрелки *4* весов. Затем луч света попадает в объектив *6*, установленный перед стрелкой, а после него отразившись от двух зеркал *7* и *8*, падает на матовый экран *9*, на котором в качестве отсчетного знака нанесена вертикальная черта. Исследователь видит на экране в увеличенном виде деления микрошкалы, перемещающиеся относительно вертикальной черты.

Для уменьшения числа колебаний коромысла около положения равновесия, а следовательно, и перемещения стрелки со шкалой или вдоль шкалы, применяют успокоители колебаний – демпферы.

Демпфер (от нем. Dämpfer – глушитель) может иметь разное устройство. На рис. 67 приведена схема демпфера Кюри и пластинчатого демпфера. При наклонении коромысла весов вправо верхний стакан *3* (рис. 67, *а*) демпфера Кюри сжимает в нижнем неподвижном стакане *4* воздух и заставляет его выходить по длинному извилистому пути наружу. Работа выхода воздуха совершается за счет энергии колебаний весов, что и приводит к быстрому торможению колебаний.

В пластинчатом демпфере (рис. 67, *б*) роль верхнего стакана выполняет плоский диск-поршень *2*, жестко скрепленный с концом коромысла весов. Диск перемещается в стакане *1* с небольшим радиальным зазором. Сопротивление движению регулируют путем перемещения заслонки *3*. Такой демпфер применяют преимущественно в двухпризменных весах.

Встречаются весы с магнитным успокоителем, в котором пластинка из немагнитного материала, прикрепленная к коромыслу, перемещается между полюсами постоянного магнита.

Кюри Пьер (1859–1906) – французский физик и химик, лауреат Нобелевской премии по физике. Один из основателей учения о радиоактивности.

Нулевая отметка – это среднее арифметическое показаний отклонений стрелки от положения равновесия, наблюдаемых при качаниях ненагруженных весов. Нулевую отметку проверяют перед каждым взвешиванием и определяют ее методом качаний, основанным на измерении 3–5 последовательных отклонений стрелки в одну и другую сторону. Первые 2–3 колебания после осторожного опускания коромысла арретиром не принимают во внимание, а последующие отклонения стрелки записывают. Например, получены отклонения стрелки влево: 5,6; 5,8 и 5,9 (рис. 68). Среднее значение 17,3:3 = 5,8. Отклонения вправо составили 14,9 и 14,7. Среднее значение 29,6:2 = 14,8. Тогда нулевая отметка равна 1/2(5,8 + 14,8) = 10,3. Для проверки полученного результата повторяют определение положения нулевой отметки три раза, каждый раз опуская коромысло весов при помощи арретира, а затем поднимая его.

Из полученных трех результатов берут среднее арифметическое, которое и принимают за истинное положение равновесия (нулевую отметку). Отсчеты берут с точностью до десятых долей деления, начиная всегда с какой-нибудь одной стороны шкалы. На рис. 68 приведены отсчеты по шкале, имеющей нуль слева.

В весах с демпферами положение равновесия (нулевая отметка) отсчитывают непосредственно по шкале после полной оста-

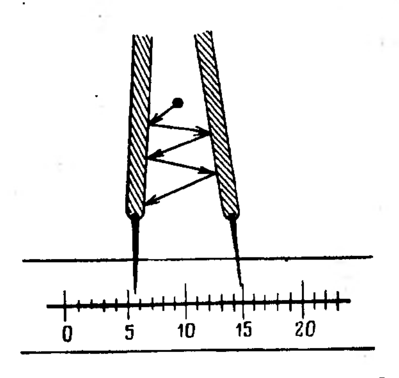


Рис. 68. Отсчет показаний стрелки весов при колебаниях коромысла

новки стрелки. Показания весов считают устойчивыми, если отклонения от положения нулевой отметки каждый раз не превышают 0,2 деления шкалы.

Масса взвешиваемого вещества будет равна массе гирь только в том случае, когда при взвешивании стрелка весов будет находиться в положении равновесия, отвечающего в данном случае делению шкалы 10,3.

Чувствительность весов – это минимальное изменение массы, которое весы в состоянии отметить. Чувствительность коромысловых весов определяют числом делений шкалы, указываемых стрелкой коромысла при нагрузке чашки 1 мг. Чем меньше масса предмета, вызывающая отклонение стрелки на одно деление шкалы, тем чувствительнее весы. Чувствительность весов – это цена (в мг) одного деления шкалы.

Чувствительность весов зависит от расстояния l (см. рис. 64) между центром тяжести коромысла и линией опоры ребра опорной призмы. Чтобы весы стали чувствительнее, т. е. чтобы меньший груз отклонял стрелку на больший угол, надо уменьшить значение l. Для этого на аналитических весах подвинчивают гайку вверх по винту, установленному вертикально над коромыслом, или перемещают специальную муфточку на стрелке весов. Излишнее увеличение чувствительности весов не рекомендуется, так как при этом сильно возрастает период колебаний стрелки, а значит, и время, требующееся на взвешивание. Поэтому устанавливают центр тяжести на такой высоте, чтобы груз 1 мг вызывал отклонение стрелки не более чем на 3–4 деления шкалы.

Для определения чувствительности аналитических весов при полной их нагрузке на каждую чашку помещают гири по 200 г и после 2–3 колебаний стрелки записывают ее отклонение вправо на l_1 делений шкалы, влево на l_2 делений и снова вправо на l_3 делений шкалы. Положение нулевой отметки L_1 будет равно:

$$L_1 = 1/4(l_1 + 2l_2 + l_3). \qquad (3.1)$$

Затем, не арретируя весы, добавляют на одну из чашек гирю с очень малой массой m (1–2 мг) и снова определяют из показаний стрелки нулевую отметку L_2 по формуле (3.1). Тогда чувствительность весов будет равна

$$S = m/(L_1 + L_2) \qquad (3.2)$$

в мг/деление шкалы. Подобным образом определяют чувствительность весов при всякой другой нагрузке. Обычно проверку чувствительности весов проводят при полной нагрузке и при 1/10 ее части.

Так как чувствительность весов следует находить при каждом точном взвешивании, то для сокращения времени ее определяют по предварительно построенному графику, отложив на оси абсцисс нагрузку, а на оси ординат – соответствующую этим нагрузкам чувствительность.

У хороших весов чувствительность не зависит от нагрузки и график будет представлять горизонтальную прямую. Однако с течением времени, по мере затупления ребер призм коромысла, чувствительность весов все больше начинает зависеть от нагрузки.

Значение чувствительности аналитических весов и положение нулевой отметки принимают во внимание при точном взвешивании, после того как уже записаны значения целых миллиграммов по показаниям делений коромысла, на которые посажен рейтер. Если чувствительность весов равна $S = 0{,}05$ мг/деление шкалы, а отклонение стрелки от нулевой отметки при нагрузке, например, в 20,531 г равно 5 делениям шкалы, причем чашка с грузом отклонилась вниз по сравнению с гиревой чашкой (недогруз), то для получения истинной массы груза к нагрузке в 20,531 г добавляют $5S = 0{,}25$ мг и масса груза будет равна 20,53125 г.

Чтобы уменьшить погрешность, надо следить за значением получаемых этим способом долей миллиграмма, прибавляемых или отнимаемых от массы гирь. Это значение не должно превышать 0,5 мг.

Точное взвешивание применяют только там, где оно уместно, и только тогда, когда исследователь уверен, что взвешиваемый предмет имеет постоянную массу, определенную в долях миллиграмма. Это случается не так часто, как обычно полагают, поскольку стеклянная, фарфоровая и полимерная посуда может изменять свою массу на целые миллиграммы из-за адсорбции на поверхности атмосферной влаги и газов. Такая же адсорбция возможна и на поверхности взвешиваемых веществ.

Погрешности взвешивания и их устранение. Погрешности при взвешивании на аналитических весах появляются от вибрации помещения (весовой комнаты), от колебания температуры весов и гирь, давления и влажности в весовой комнате, от неточных значений масс гирь, от неравноплечности весов, от взвешивания в воздухе, а не в вакууме.

Погрешности, вызванные изменением массы вещества в процессе взвешивания из-за поглощения или потери влаги, испарения летучих веществ, поглощения из воздуха примесей различных газов, устраняют взвешиванием в закрытых сосудах (бюксах, см. рис. 57).

Погрешности из-за неточной массы гирь избегают, учитывая поправки, указанные в свидетельствах фирм, выпускающих гири. Кроме того, при взвешивании пустого сосуда, а затем этого же сосуда с веществом, следует пользоваться одними и теми же гирями. Например, если при взвешивании пустого бюкса была использована гирька массой 200 мг, отмеченная звездочкой (точкой), то при взвешивании того же бюкса с веществом надо использовать эту же гирьку со звездочкой. Помещать гири на чашку весов или навешивать их на коромысло следует всегда в одном и том же порядке. Надо начинать с гири, приблизительно равной по массе взвешиваемому предмету, а затем уже пользоваться гирями в порядке уменьшения их масс. Арретир при этом опускают очень осторожно.

Абсолютно равноплечих весов не существует. У разноплечих весов масса гирь не будет равна массе взвешиваемого предмета, даже если весы находятся в равновесии. В этом случае к длинному плечу коромысла весов приложена меньшая масса, а к короткому – большая. Поэтому при взвешивании всегда возникает погрешность тем большая, чем больше неравноплечие весов. Погрешность от неравноплечия возрастает при несимметричном нагревании коромысла весов (солнечное освещение, близко расположенная батарея отопления и т.п.).

Для исключения погрешности от неравноплечия применяют либо метод двойного взвешивания (способ Гаусса), либо взвешивание по методу замещения (способ Менделеева). При двойном взвешивании массу вещества находят, помещая его сначала на правую чашку (m_1), а затем – на левую (m_2). Тогда истинная масса вещества (m) будет приближенно равна среднему арифметическому из двух взвешиваний:

$$m = 1/2(m_1 + m_2). \qquad (3.3)$$

При взвешивании по методу замещения навеску вещества с бюксом точно тарируют (точно взвешивают) набором гирек. Затем бюкс с веществом снимают с чашки весов и заменяют другим набором гирек до тех пор, пока стрелка весов не даст то же отклонение, что при тарировании. Масса гирь, установленная вместо вещества с бюксом, будет равна массе вещества с бюксом даже в том случае, если весы грубо неравноплечие. Как тарирование, так и взвешивание гирь вместо вещества с бюксом производят путем наблюдения колебаний стрелки весов относительно нулевой отметки.

Гаусс Карл Фридрих (1777–1855) – немецкий математик и астроном.

Погрешность из-за взвешивания в воздухе связана с тем, что каждое тело, погруженное в газ, теряет в своей массе столько, сколько массы имеет вытесненный телом газ. Следовательно, все предметы в воздухе имеют меньшую массу, чем в вакууме. Обычное взвешивание в воздухе приводило бы к правильному результату, если бы гири теряли в своей массе столько же, сколько теряет взвешиваемый предмет. Однако гири имеют другую плотность, чем взвешиваемый предмет и вытесняют другое количество воздуха. Кроме того, плотность воздуха изменяется с атмосферным давлением, и поэтому погрешность от взвешивания в воздухе будет еще зависеть и от атмосферного давления.

Поправку на взвешивание в воздухе учитывают только при очень точных взвешиваниях, если известны плотность металла, из которого изготовлены гири, и плотность взвешиваемого вещества и бюкса, а также атмосферное давление в момент взвешивания.

3.3. Гидростатические весы

Весы с одной призмой и коромыслом, имеющим на одном плече поплавок в жидкой среде, а на другом – противовес, получили название гидростатических, или весов Мора – Вестфаля (рис. 69). Их применяют в основном для определения плотности жидких и твердых веществ (см. разд. 4.6).

Коромысло *4* таких весов представляет собой неравноплечий рычаг, опирающийся своей призмой на подушку в вилке *6*. На правом конце коромысла находится крючок, к которому на тонкой проволоке (диаметр не более 0,1 мм, платина, константан) подвешен стеклянный поплавок *2*. На левом конце коромысла помещен противовес *7* с острием-указателем равновесия. Если поплавок не имеет встроенного термометра, то в цилиндр *1* с жидкостью опускают термометр в металлической гильзе, крепящейся к верхнему краю цилиндра. Правая часть коромысла имеет углубления, в которые навешиваются гири-рейтеры *5*. Две большие одинаковые гири имеют массу, равную массе воды, вытесняемой поплавком при 20 °С. Масса малых гирь в 10, 100 и 1000 раз меньше массы больших рейтеров. Поплавок, гири и цилиндр составляют единый комплект гидростатических весов. При замене поплавка и гирь у конкретных весов, их снова следует прокалибровать.

Функции гидростатических весов могут выполнить технохимические и аналитические весы, если к одному плечу коромысла (рис. 70, *а*) или чашке (рис. 70, *б*) прикрепить поплавок. В первом варианте взвешивание проводят, не снимая чашки *4*, а подставив под стакан *3* легкий столик. Можно убрать с коромысла чашку и стакан *3* с жидкостью и поплавком установить

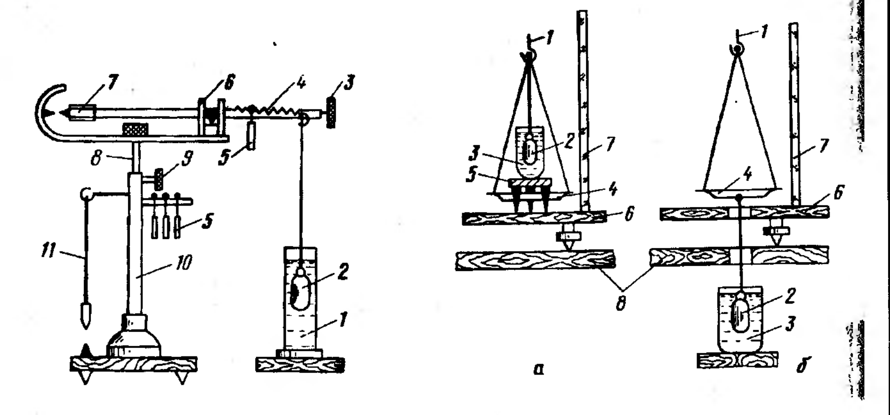


Рис. 69. Гидростатические весы Мора – Вестфаля:

1 – цилиндр с исследуемой жидкостью; *2* – стеклянный поплавок; *3* – регулировочный винт; *4* – неравноплечее коромысло; *5* – рейтеры; *6* – вилка коромысла с призмой и подушкой; *7* – противовес; *8* – выдвижной стержень; *9* – стопорный винт-арретир; *10* – стойка весов; *11* – отвес

Рис. 70. Самодельные гидростатические весы с поплавком внутри весов (*а*) и вне весов (*б*):

1 – крючок коромысла; *2* – поплавок; *3* – стакан с жидкостью; *4* – чашка; *5* – подставка; *6* – основание весов; *7* – боковая дверца; *8* – лабораторный стол

на основание *6* весов, если приходится часто проводить гидростатическое взвешивание. Во втором варианте следует проделать отверстия в основании весов и доске *8* лабораторного стола, через которые и пропустить подвеску поплавка, закрепив ее за держатель чашки.

3.4. Газовые и торзионные (крутильные) весы

Газовые весы являются аналогами гидростатических весов. Основное их применение – определение плотности газов (см. разд. 10.11). В приведенных на рис. 71 весах Штока коромысло *4* изготовлено, как и все остальные части, из кварца. Коромысло подвешено на припаянной к нему кварцевой нити *7*. Тонкая кварцевая нить лучше всех других материалов способна удлиняться. В частности, нить диаметром около 0,01 мм не обрывается при закручивании на 20 полных оборотов на 1 см длины. Другое замечательное свойство тонкой кварцевой нити – строго линейная зависимость противодействующего момента от угла закручивания.

Масса тонкостенного кварцевого поплавка *8*, наполненного воздухом, уравновешена массой противовеса *3* – кварцевого тонкостенного шарика с отверстием. Общая поверхность противо-

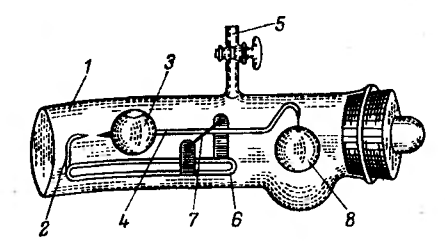


Рис. 71. Устройство газовых кварцевых весов Штока

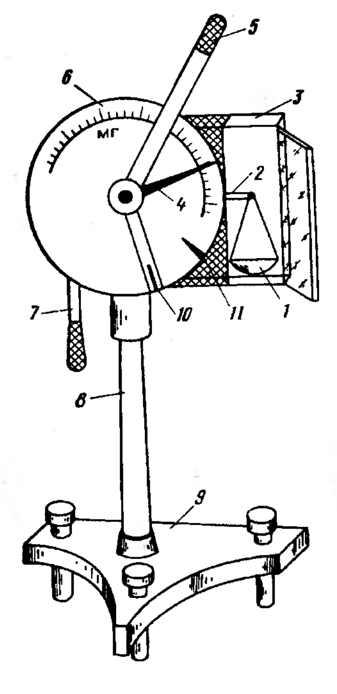


Рис. 72. Общий вид торзионных весов рычажного типа:

1 – чашка; *2* – конец коромысла; *3* – шкафчик; *4* – стрелка; *5* – ручка натяжения; *6* – шкала; *7* – ручка арретира; *8* – стойка весов; *9* – основание весов; *10* – указатель равновесия; *11* – черта равновесного состояния

веса (наружная и внутренняя) равна поверхности поплавка для уменьшения влияния адсорбции газов. Объем поплавка составляет около 3 см^3, а в противовесе *3* проделано отверстие для уменьшения плавучести. Равновесное положение коромысла определяют при помощи микроскопа по перемещению острия, которым оканчивается противовес *3* относительно указателя *2*. Газ подводится в середину прибора *1* через трубку *5*.

Перед измерением плотности газовые весы калибруют по газу, для которого известно изменение плотности с изменением давления. Газ, плотность которого надо измерить, тщательно высушивают и освобождают от примесей, после чего осторожно впускают в весы Штока через трубку *5*, предварительно удалив из весов воздух. В момент равновесия, когда игла шара *3* устанавливается против указателя *2*, фиксируют давление газа. Затем по калибровочному графику находят плотность газа.

Чувствительность газовых весов мало зависит от давления газа, но температура весов во избежание движения газа во время опыта должна поддерживаться постоянной.

Торзионные весы (от франц. *torsion* – окручивание) (рис. 72) представляют собой устройство, способное уравновешивать массу вещества упругим натяжением пружины весов. При этом в

основном подразумевается деформация кручения пружины. Торзионные весы применяют для быстрого определения небольших масс – от 0,01 до 500 мг. Достоинством торзионных весов является простота конструкции и быстрота взвешивания. Однако точность их не превышает 0,1% от максимальной нагрузки.

Перед взвешиванием освобождают коромысло, связанное с пружиной, передвижением ручки *7* арретира и устанавливают на нуль стрелку *4* с помощью ручки *5* натяжения пружины. При таком положении системы весов указатель равновесия *10* перекрывает черту равновесия *11*. Затем закрепляют арретиром коромысло весов и помещают груз на чашку *1*, после чего снова арретиром освобождают коромысло. Взвешиваемый предмет поворачивает ось спиральной пружины и закручивает ее. Поворотом оси за ручку натяжения *5* в обратную сторону приводят коромысло в горизонтальное положение. О горизонтальности коромысла судят по совпаданию указателя равновесия *10* с чертой равновесия *11*. Тогда стрелка *4* покажет на шкале *6* значение массы измеряемого груза. Угол закручивания пружины пропорционален массе взвешиваемого вещества, и поэтому шкала *6* весов проградуирована в единицах массы (мг).

Взвешивание следует проводить при 20 ± 5 °С, так как при иной температуре погрешность показания весов увеличивается.

3.5. Специальные весы

Весы с цепочечным механизмом уравновешивания (рис. 73, *а*) применяют для нагрузок от 0,1 г и выше, так как изготовить очень легкую цепочку не представляется возможным. Чувствительность таких весов не превышает 0,1 мг. Цепочка заменяет рейтерную шкалу и состоит из мелких, равных по массе звеньев. Масса цепочки *2* распределяется между барабаном *3* и коромыслом весов. Для уравновешивания груза *1* используется только масса цепочки. При отклонении стрелки весов от нулевой отметки датчик положения коромысла подает командный сигнал релейной схеме, включающей электродвигатель цепочечного барабана. Барабан начинает вращаться, сматывая или разматывая цепочку до тех пор, пока снова не наступит равновесие. При этом масса той части цепочки, которая связана с коромыслом, пропорциональна ее длине, т.е. углу поворота барабана. Поэтому такие аналитические весы могут быть автоматическими и регистрирующими.

Более сложные автоматические регистрирующие весы обычно снабжают самой разнообразной электронной системой управления. Такие весы применяют для определения массы, изменяющейся в процессе взвешивания, которая регистрируется

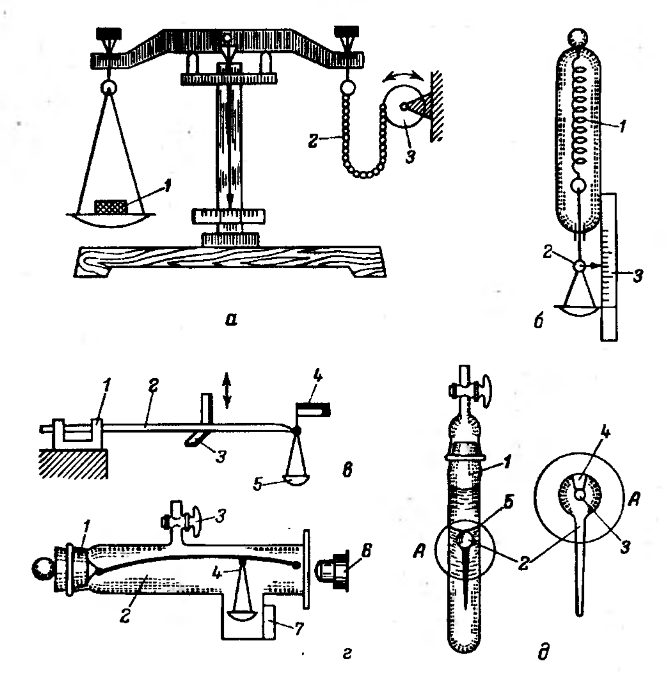


Рис. 73. Весы: с цепочечным механизмом уравновешивания (*а*), Мак-Бена (*б*), Сальвиони (*в*), Фольмера (*г*) и Цейтена (*д*):

г: *1* – пробка с кварцевой нитью; *2* – зашитный кожух; *3* – трубка; *4* – кварцевая нить с чашкой; *5* – зачерненный конец нити; *6* – микроскоп с окулярной шкалой; *7* – окно для загрузки

на ленте самописца, как функцию времени и температуры. Устройству автоматических регистрирующих весов посвящена специальная литература.

Весы Мак-Бена (рис. 73, *б*) – это весы со спиральной пружиной, ничем принципиально не отличающиеся от давно известного пружинного безмена, применяющегося в домашнем обиходе.

Весы были предложены Мак-Беном в 1926 г. для определения масс исследуемых веществ в вакуумных трубках. Они имеют оптические отсчетные устройства *3* с визиром *2*. Кварцевая спираль *1* диаметром витка 12–15 мм, навитая из нити диаметром около 0,2 мм, обладает подъемной силой 1 г. Ее удлинение составляет около 0,1 мм/мг. Металлические пружины менее эффективны. Они подвергаются коррозии и при изменении нагрузки длительное время "ползут", т.е. не сразу переходят в положение равновесия.

Весы Сальвиони (рис. 73, *в*). Сальвиони в 1901 г. впервые предложил использовать упругие свойства материалов для взве-

шивания небольших масс. Под действием нагрузки свободный конец кварцевой нити *2*, закрепленной в стойке *1*, опускается на угол, пропорциональный массе груза в чашке *5*. Значение угла измеряют при помощи отсчетного микроскопа по положению визира *4*, который должен быть предельно тонким и хорошо наблюдаемым в микроскоп. Арретир *3* закрепляет нить *2*.

Чувствительность весов Сальвиони составляет 10^{-5}–10^{-4} г. Когда их помещают в защитный кожух, то при нагрузке $2 \cdot 10^{-5}$ г чувствительность возрастает до $2 \cdot 10^{-8}$ г.

Весы Фольмера (рис. 73, *г*) – один из вариантов весов Сальвиони. Они пригодны для нагрузок в несколько мг, взвешиваемых с точностью до 10^{-7} г. Весы применяют в тех случаях, когда масса вещества непрерывно изменяется: выделение газа, возгонка, адсорбция газа и т.п. Перемешение зачерненного конца *5* кварцевой нити, закрепленной в пришлифованной пробке *1*, наблюдают в микроскоп *6*. Кварцевое окошко, через которое ведут наблюдение, может быть снабжено шкалой. Через трубку *3* производят откачивание сосуда *2*, его высушивание и впуск нужного газа. Подъемную силу и чувствительность весов регулируют изменением толщины кварцевой нити.

Фольмер Макс (1885–1965) – немецкий физикохимик. В 1945–1955 гг. работал в СССР.

Весы Мак-Бена, Сальвиони и Фольмера калибруют мелкими миллиграммовыми гирьками и находят зависимость между изменением массы вещества гирек, покоящихся на чашечке, подвешенной к спирали или пружине, и деформацией последних. Если интервал взвешиваемых масс лежит в области 10^{-6}–10^{-3} г, то калибровку ведут следующим образом. На аналитических весах взвешивают проволоку с точно измеренной длиной. По массе проволоки находят массу единицы ее длины. Затем проволоку разрезают на мелкие кусочки с известной длиной и вычисляют массу каждого отрезка. Для калибровки весов следует брать проволоку предельно малого диаметра и малой плотности металла.

Весы Цейтена (рис. 73, *д*) для флотационного взвешивания веществ, имеющих массу порядка 10^{-6} г с пределом чувствительности $\pm 10^{-8}$ г, предложены в 1946 г. Весы состоят из флотационной трубки *1*, наполненной водой, и подвижного сосуда *2*, получившего название “картезианского водолаза” (*Cartesius* – латинская фамилия Рене Декарта).

Декарт Рене Картезий (1596–1650) – французский философ, физик и математик.

“Водолаз” готовят из стекла, наполняют чистой водой, а в верхней части, имеющей вид воронки, закрепляют чашечку *4* из

тонкой пленки полистирола, выдутой из его раствора в бензоле. Под чашкой оставляют пузырек воздуха *3*. Конструкция “водолаза” была предложена в 1937 г. Линдерштром-Лангом.

“Водолаз” с пузырьком воздуха является очень чувствительным к изменению давления над поверхностью воды в трубке *1*. Плотность “водолаза” при изменении давления на жидкость изменяется, так как пузырек воздуха в зависимости от прилагаемого давления расширяется или сжимается. Можно легко добиться того, чтобы в результате небольшого изменения внешнего давления “водолаз” вместо погружения начал всплывать. Флотационное равновесие достигается тогда, когда “водолаз” находится во взвешенном состоянии между дном и поверхностью воды в трубке *1*, причем верхняя кромке чашечки находится на уровне круговой отметки *5*, нанесенной на флотационную трубку *1*.

Для взвешивания в чашечку *4* “водолаза” помещают вещество в небольшом стеклянном или полимерном капилляре (масса пустого капилляра заранее известна) и погружают “водолаз” в воду трубки *1*. Над поверхностью воды создают такое давление p_x (в см. вод. ст.), измеряемое водяным манометром (см. разд. 10.4), чтобы “водолаз” завис строго под круговой отметкой. Это будет состояние флотационного равновесия. Затем освобождают чашечку от капилляра с веществом и кладут в нее разновески из полистирола и также измеряют давление p_1, при котором устанавливается флотационное равновесие. После этого вычисляют приведенную массу вещества по формуле:

$$G = G_1[1 - p_a/(p_a - p_x)]/[1 - p_a(p_a - p_1)], \qquad (3.4)$$

где G – приведенная масса вещества, г; G_1 – приведенная масса разновеса, г; p_a – атмосферное давление, см вод. ст.; p_x –измеренное давление, необходимое для того, чтобы “водолаз” с веществом был приведен в состояние флотационного равновесия; p_1 – измеренное давление, необходимое для того, чтобы “водолаз”, нагруженный разновесом, был приведен в состояние флотационного равновесия.

Приведенная масса – это истинная масса тела минус масса воды в объеме тела. Если плотность капилляра с веществом равна плотности воды, то его приведенная масса равна нулю.

Линдерштром-Ланг Кай (1896–1959) – датский химик-органик.

Если взвешиваемое вещество не растворяется и не взаимодействует с водой и имеет плотность более 1 г/см^3, то взвешивание производят без применения капилляра.

3.6. Весовая комната

Весы – чувствительный прибор, имеющий легко подвижные механические части. Поэтому на них не должны действовать вибрация, толчки и встряски, резкие колебания температуры,

давления и влажности. Чтобы избежать погрешности при взвешивании от подобного рода помех, аналитические весы устанавливают в специальной весовой комнате, изолированной от остальных лабораторных помещений. Комната должна быть расположена на первом этаже здания для уменьшения вибрации. Если такое расположение весовой комнаты по каким-либо причинам невозможно, то ее местонахождение следует выбирать не выше 3-го этажа здания, полностью свободного от установок, создающих вибрацию, и вдали от улиц с оживленным движением транспорта.

В весовой комнате необходимо поддерживать строго контролируемые постоянные температуру и влажность, в ней не должно быть воздушных потоков, а для уменьшения запыленности пол рекомендуют покрывать линолеумом, который легко протирать. Проветривают весовую комнату тогда, когда в ней не проводят взвешивание.

Для того чтобы более отчетливо представить себе, как изменяются упругие свойства материалов с температурой, приведем следующий пример. У весов типа весов Сальвиони изменение прогиба кварцевого стержня при изменении температуры на 1 °С составляет около $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ см при полной загрузке весов, что равноценно кажущемуся изменению массы на $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ г при чувствительности весов $2 \cdot 10^{-5}$ г. Для весов Мак-Бена изменение температуры на 1 °С вызывает изменение удлинения спиральной пружины на $7 \cdot 10^{-4}$ см, а такое удлинение уже будет превышать чувствительность весов.

Весы следует устанавливать строго горизонтально (по уровню) на массивных или консольных столах, поглощающих мелкие сотрясения. Консольные столы крепят только к капитальным стенам. Для увеличения массы стола под весы кладут две-три чугунных плиты с массой каждой не менее 50–70 кг. Между плитами располагают резиновые прокладки. На верхних этажах весы устанавливают только на специальных массивных столах с амортизирующей подвеской крышки (см. рис. 15).

На стол с весами нельзя ставить эксикатор и другие предметы. Для них лучше иметь передвижной столик. Перед взвешиванием эксикатор с бюксами должен 20–30 мин находиться в весовой комнате, чтобы температура содержащихся в нем сосудов с веществом и температура весов мало различались.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Сахаров А.И. Весы в физико-химических исследованиях. М.: Наука, 1968.

Рудо М.Н. Лабораторные весы и точное взвешивание. М.: Стандартгиз, 1963.

Алексеев Н.Г., Прохоров В.А., Чмутов К.В. Современные электронные приборы и схемы в физико-химических исследованиях. М.: Химия, 1971.

Феоктистов В.Г. Лабораторные весы. М.: Стандартгиз, 1979. Химическая энциклопедия. М., Советская энциклопедия, 1988, т. 1, с. 355.

Глава 4

ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМА И ПЛОТНОСТИ ВЕЩЕСТВА

В Международной системе единиц за единицу объема вещества (символ V) принят один кубометр (1 м³). Часто употребляемая единица объема *литр* (1 л = 10^{-3} м³) – специальное название кубического дециметра (дм³). Аналогично *миллилитр* (мл) – название кубического сантиметра (см³). При очень точных измерениях следует применять соотношение: 1 л = 1,000028 дм³. *Молярный объем* (символ V_n, единица л/моль) – это объем одного моля вещества В.

$$V_n = V_B / n_B, \tag{4.1}$$

где n_B – количество вещества В, моль.

Для идеальных газов значение V_n = 22,414 л/моль при 101325 Па и 0 °С.

Удельный объем (символ V_m, единица м³/кг, л/г и мл/г) равен объему вещества В, деленному на его массу m_B:

$$V_m = V_B / m_B. \tag{4.2}$$

Удельный объем – величина, обратная плотности.

Парциальный объем i-го газа в смеси (символ $\bar{V}_i$, единица – м³, л или мл, см³) – объем i-го газа после удаления из смеси всех остальных газов при сохранении прежними давления и температуры. Объем смеси идеальных газов равен сумме их парциальных объемов:

$$V = \sum_{i=1}^{N} \bar{V}_i . \tag{4.3}$$

Парциальный объем i-го газа определяют из соотношения:

$$\bar{V}_i = x_i V, \tag{4.4}$$

где V – объем смеси; x_i – мольная доля i-го газа.

4.1. Мерные цилиндры, мензурки и другая мерная посуда

Мерные цилиндры – цилиндрические сосуды (рис. 74, *а*) различной вместимости с нанесенными на наружной стенке делениями, указывающими объем в миллилитрах. Чтобы отмерить необходимый объем жидкости, ее наливают в мерный цилиндр до тех пор, пока нижний мениск не достигнет уровня нужного деления. Мерные цилиндры калибруют обычно на наливание.

Цилиндры изготавливают из стекла и прозрачных полиэтилена или полипропилена. Стеклянные цилиндры могут иметь пластмассовое основание.

Объемы летучих кислот, органических растворителей или жидких растворов газов обычно измеряют при помощи мерных цилиндров с притертой стеклянной пробкой, пробкой из фторопласта или полиэтилена (см. разд. 1.6). Такие цилиндры удоб-

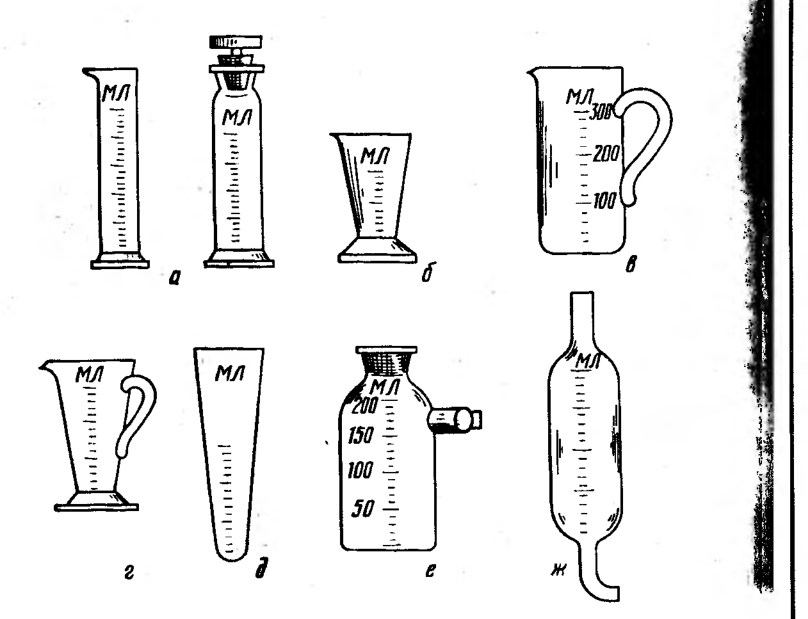


Рис. 74. Мерные цилиндры (*а*), мензурка (*б*), кружки (*в, г*), конус Имгоффа (*д*), мерная склянка для вакуумного фильтрования (*е*) и мерный баллон для работ с газами (*ж*)

ны и для оценки размеров объемов жидких гетерофазных систем. Погрешность при определении объемов жидкостей с помощью мерных цилиндров лежит в пределах 1–10%.

Мензурки (от лат. mensura – мера, мерка) – сосуды конической формы, у которых, как и у мерных цилиндров, на наружной поверхности нанесены деления для измерения объемов жидкости в миллилитрах (рис. 74, *б*). Мензурки применяют для измерения объема осадков, образующихся при отстаивании суспензий. Осадок собирается в нижней части мензурки. Их используют также для определения объемов двух несмешивающихся жидких фаз, одна из которых, большей плотности, присутствует в малом количестве. Мензурки калибруют на отливание.

Другая мерная посуда. В технологической практике при дозировании малолетучих жидкостей применяют стеклянные мерные кружки (рис. 74, *в, г*).

Изучение процессов седиментации, оседания частиц из жидких систем, производят в ряде случаев с использованием конусов Имгоффа (рис. 74, *д*). Когда необходимо установить объем фильтрата при вакуумном фильтровании (см. разд. 9.4), применяют цилиндрические мерные склянки (рис. 74, *е*). Боковой

тубус склянки присоединяют к водоструйному насосу (см. рис. 258), а в ее горло вставляют воронку Бюхнера (см. рис. 200, *а*) при помощи шлифа или резиновой пробки.

Мерный баллон типа *ж* служит для измерения скорости потока жидкости, протекающей по резиновому шлангу. В нижней части баллона на резиновый шланг устанавливают зажим Гофмана (см. рис. 37, *а*) или стеклянный кран, закрывая который набирают нужный объем жидкости в течение фиксируемого времени.

4.2. Мерные колбы и пикнометры

Мерные колбы используют для приготовления растворов определенной концентрации (рис. 75). Они имеют узкое горло с одной или несколькими метками, означающими границу отмеряемого объема. Вместимость мерных колб колеблется от 5 мл до 2 л. На каждой колбе указана вместимость (в мл) и температура, при которой проводилась ее калибровка, обычно это 20 °С.

Мерные колбы являются измерительными сосудами, рассчитанными на вливание, т.е. объем жидкости до метки соответствует вместимости колбы. Смачивание стенок и растекание жидкости по внутренней поверхности колбы не играют никакой роли. Выпускаются мерные колбы и на выливание. Такие колбы (колбы Штоманна) имеют на горле две кольцевые отметки, так как объем вылитой жидкости будет несколько меньше отмеренной (рис. 75, *б*).

Мерные колбы могут иметь пришлифованные стеклянные пробки, а также резиновые, фторопластовые или полиэтиленовые пробки.

Для приготовления раствора нужной концентрации в мерную колбу сначала насыпают или наливают через воронку растворяемое вещество, а затем наполняют колбу до половины растворителем и осторожно встряхивают круговыми движениями, придерживая рукой колбу за дно. Перемешивание продолжают до полного растворения вещества. После этого колбу оставляют на 5–10 мин для выравнивания ее температуры с окружающей средой, затем приливают растворитель, не доводя до метки на 5–10 мм, и высушивают горло над меткой свернутым в трубочку куском фильтровальной бумаги. Наконец доливают растворитель по каплям до метки, стараясь не замочить внутреннюю часть горла. Наполненную колбу закрывают пробкой и осторожно перемешивают содержимое, переворачивая колбу; держать ее следует при этом двумя руками: левой за основание, а правой – за горло с пробкой. Для точного измерения объема колбу с раствором, не доходящим немного до метки, помещают на 10–15 мин в термостат (см. разд. 5.10), настроенный на тем-

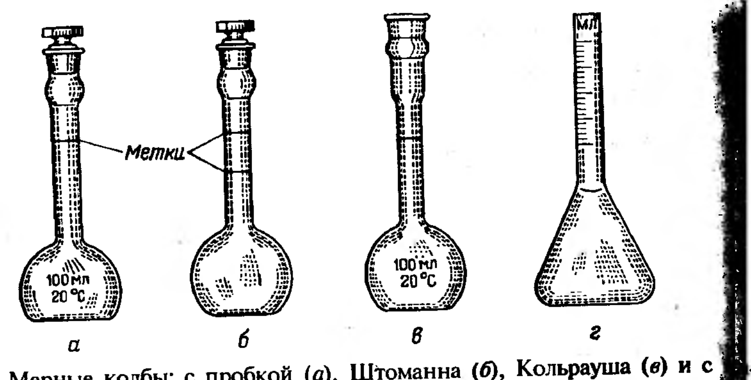


Рис. 75. Мерные колбы: с пробкой (*а*), Штоманна (*б*), Кольрауша (*в*) и с градуированным горлом (*г*)

пературу 20 °C, при этом из термостатирующей жидкости должно выступать только горло с меткой, а не раствор в нем. При доливании растворителя колбу вынимают за горло из термостата, чтобы метка и мениск были на уровне глаз (см. рис. 79).

Для приготовления растворов твердых веществ строго определенной концентрации применяют мерные *колбы Кольрауша* (рис. 75, *в*) с расширенной верхней частью горла. В такую мерную колбу удобно насыпать через воронку с короткой трубкой измельченное в ступке твердое вещество.

Кольрауш Фридрих Вильгельм Георг (1840–1910) – немецкий физикохимик, изучавший свойства электролитов.

Колба с градуированным горлом (рис. 75, *г*) удобна для приготовления растворов двух жидкостей с точно известными объемами, когда надо измерить уменьшение или увеличение общего объема смеси жидкостей после их растворения.

Пикнометры (от греч. pyknos – плотный) – сосуды небольшого объема, применяемые для определения плотности жидкостей и твердых веществ. Существует много разновидностей пикнометров (рис. 76). Их форма определяется родом исследуемого вещества, удобством и воспроизводимостью заполнения и взвешивания, требуемой точностью измерения. Но даже при наиболее точной работе ($\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г/см^3) едва ли следует увеличивать объем любого из пикнометров свыше 30 мл, если считать погрешность взвешивания 0,1 мг. Лучшие пикнометры по своим качествам изготовлены из стекла марки "пирекс" или из кварцевого стекла, имеющих низкий коэффициент термического расширения.

Пикнометр Гей-Люссака (рис. 76, *а, ж*) – удобный универсальный пикнометр с капилляром вместо метки на горле. Его за-

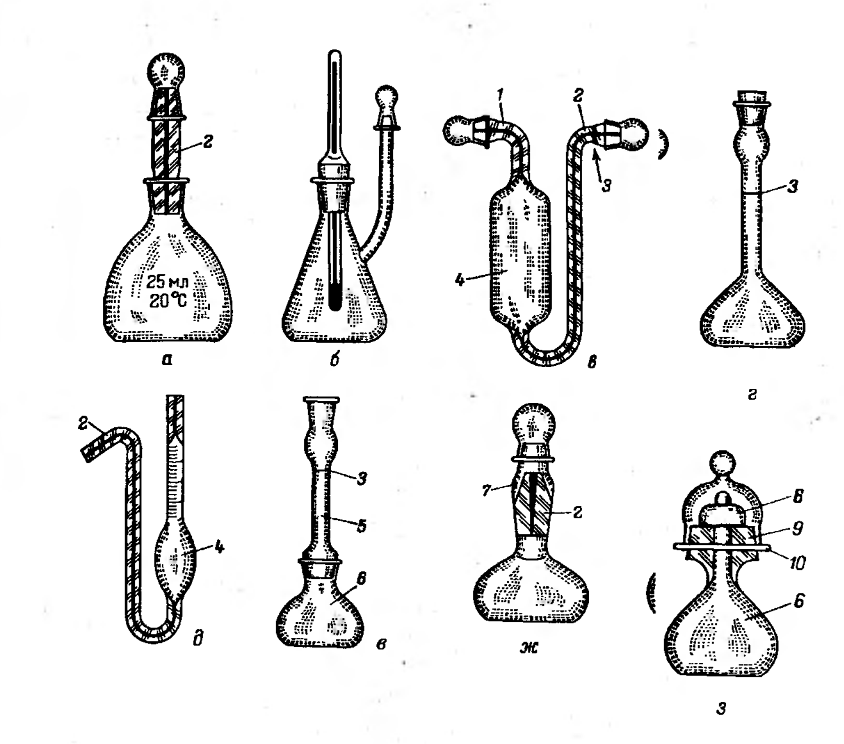


Рис. 76. Пикнометры: Гей-Люссака (*а, ж*), Менделеева (*б*), Оствальда (*в*), обычный (*г*), U-образный (*д*), Рейшауэра (*е*) и с плоской пришлифованной крышкой (*з*):

1 – капилляр-носик; *2* – капилляр; *3* – метка; *4* – расширение; *5* – вставное горлышко; *6* – колбочка; *7* – чашечка; *8* – плоская крышка; *9* – фланец; *10* – защитный колпачок

полняют жидкостью весь и закрывают пробкой *2* с капиллярным отверстием. Пробка вытесняет излишек жидкости через капилляр. Верхние капли осторожно снимают кусочком фильтровальной бумаги. Вместимость пикнометра определяется объемом до верхнего края капиллярной пробки. Диаметр капилляра составляет 0,7±0,2 мм. Наличие широкой шейки дает возможность использовать пикнометры этого типа для измерения плотности не только жидкостей, но и твердых веществ. Испарение жидкости сведено к минимуму наличием наружного колпачка. Пикнометр может иметь вокруг капилляра *2* чашечку *7* (рис. 76, *ж*), в которую попадает часть жидкости, когда при взвешивании он нагревается и объем жидкости несколько увеличивается.

Гей-Люссак Жозеф Луи (1778–1850) – французский химик, открыл один из газовых законов, впервые (1819 г.) построил кривые зависимости растворимости солей в воде от температуры.

Пикнометр Менделеева (рис. 76, *б*) применяют для быстрых измерений в тех случаях, когда достаточна точность около ±0,001 г/см³ и когда почему-либо трудно строго поддерживать постоянство температуры. Пикнометр имеет пришлифованный термометр, позволяющий вести непрерывное наблюдение за изменением температуры раствора. Недостатком пикнометров этого типа является неизбежная неплотность шлифа термометра и колпачка боковой трубки, особенно нежелательная в том случае, если температура при взвешивании выше температуры пикнометра при его заполнении.

Пикнометр Оствальда (рис. 76, *в*) имеет два капилляра *1* и *2*, что облегчает его заполнение и промывку. Жидкость в такой пикнометр засасывают, погрузив в нее капилляр-носик *1*, а капилляр *2* присоединив, например, к водоструйному насосу через предохранительную склянку Салюцо – Вульфа (см. рис. 29). Заполненный почти целиком пикнометр, кроме выступающих капилляров, погружают в термостат (см. разд. 5.10), поддерживающий температуру 20±0,1 °С, на 10–15 мин и устанавливают мениск на метке *3*. Если мениск оказался дальше метки, то к капилляр-носику *1* прикладывают фильтровальную бумагу местом ее отрыва или кончиком скатанной из нее трубки. Если же в пикнометре недостает жидкости, то прикасаются к носику каплей жидкости, висящей на стеклянной палочке. Внутренний диаметр капилляр-носика *1* составляет 0,2 мм, а капилляра *2* – 1 мм. Пикнометр Оствальда пригоден для определения плотности и сильно летучих растворов, так как его заполнение не сопряжено с потерями растворителя вследствие испарения.

Оствальд Вильгельм Фридрих (1853–1932) – немецкий физикохимик, один из основателей физической химии, лауреат Нобелевской премии.

Обычный пикнометр (рис. 76, *г*) – это по существу небольшая мерная колбочка с протравленной вокруг горлышка меткой *3*, определяющей его вместимость. Пространство, расположенное над меткой, может заполнять жидкость в случае ее расширения при взвешивании. Такие пикнометры рекомендуются для измерения плотности чистых однокомпонентных жидкостей. Нанесение по всей высоте горлышка меток, расположенных на равных расстояниях друг от друга, делают пикнометр более удобным для работы.

Для измерения плотности сильно летучих жидкостей помимо пикнометра Оствальда применяют U-*образный капиллярный пикнометр* (рис. 76, *д*), имеющий в правом колене расширение *4*. Его заполняют путем погружения загнутого конца капиллярной трубки *2* в жидкость. Последняя сначала затягивается под действием капиллярных сил, а затем по принципу сифона заполняет весь пикнометр. Работают с ним так же, как и с пикнометром Оствальда.

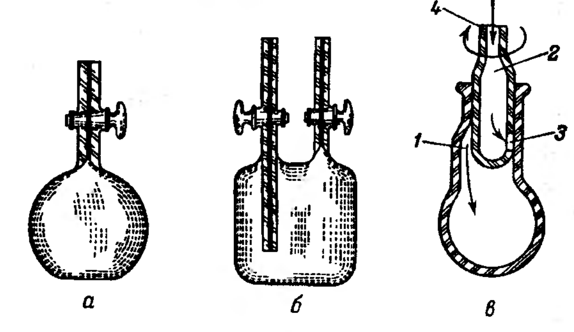


Рис. 77. Пикнометры для газов с кранами (*а*, *б*) и бескрановые (*в*): *1* – карман; *2* – пришлифованная пробка; *3* – отверстие в пробке; *4* – трубка

Пикнометр Рейшауэра (рис. 76, *е*) имеет вставное на шлифе горлышко *5* с меткой *3*. Такой пикнометр предназначен для определения плотности твердых веществ, которые помещают в колбочку *6*, вынув предварительно горлышко. Затем горлышко вставляют и работают с пикнометром так же, как и с пикнометром типа "*г*".

Пикнометр с плоской крышкой (рис. 76, *з*) имеет утолщенный фланец *9*, к которому пришлифована крышка *8*. При погружении его в термостат часть жидкости переполняет сосуд *6* и начинает вытекать. Тогда отверстие закрывают плоской крышкой *8*, скользящей по шлифу фланца *9*. Избыток жидкости снимают фильтровальной бумагой. Так как поверхности фланца и крышки пришлифованы, то испарение жидкости через шлиф незначительно и им пренебрегают даже в том случае, если отверстие в горлышке имеет значительные размеры. Шлиф считают надежным, если заполненный пикнометр может повиснуть на крышке *8*. Недостатком этого пикнометра является возможность выталкивания крышки *8* вследствие расширения жидкости уже при небольшом повышении температуры. В этом случае происходит быстрое испарение жидкости, несмотря на наличие защитного колпачка *10*. Поэтому при работе с таким пикнометром рекомендуют поддерживать температуру помещения несколько ниже температуры термостата. Следует также следить за тем, чтобы в шлифе не оставалось пузырьков воздуха после заполнения пикнометра.

Плотность газов, не содержащих легко конденсирующихся парообразных веществ, определяют при атмосферном давлении и температурах 18–25 °С при помощи пикнометров, изобра-

женных на рис. 77 (см. разд. 10.11). Двухкрановые пикнометры (рис. 77, *б*) позволяют наиболее полно проводить их продувку воздухом и газом. В безкрановых пикнометрах (рис. 77, *в*) краном служит пустотелая притертая пробка *2*, сообщающаяся через трубку *4* с вакуумом и источником газа. Пробка имеет боковое отверстие *3*. При ее повороте это отверстие сообщается с карманом *1* пикнометра и всей его емкостью.

4.3. Пипетки

Пипетки (рис. 78) служат для измерения объемов жидкости в виде целой порции (объем пипетки от 0,1 до 200 мл, рис. 78, *а–в*) или ее части (рис. 78, *г*).

Пипетку заполняют при помощи резиновой груши, присоединив ее к верхнему концу пипетки. Применяют и специальные груши, снабженные тремя клапанами (рис. 78, *д*). Клапан *1* выпускает воздух при сжатии груши, клапан *2* позволяет выдавливать жидкость из пипетки при сжатии груши, а при надавливании клапана *3* груша забирает жидкость через пипетку. Заполнять пипетку жидкостью можно и при помощи слабого вакуума.

Засасывать жидкость в пипетку ртом не рекомендуется. Это опасно для здоровья (жидкость и ее пары могут попасть в рот и легкие) и, кроме того, приводит к загрязнению жиром и слюной внутренних стенок пипетки.

В пипетку набирают столько жидкости, чтобы она поднялась на 2–3 см выше отметки, затем быстро снимают грушу и закрывают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем правой руки, придерживая пипетку большим и средним пальцами. Избыток жидкости выпускают, слегка ослабляя нажим пальца и наблюдая за перемещением мениска жидкости до отметки, которая должна быть на уровне глаза наблюдателя так, чтобы ее кольцо сливалось в одну черту. Если при совмещении мениска *2* (рис. 79, *а*) с чертой деления *1* на пипетке на ее конце остается висеть капля, ее следует осторожно удалить кусочком фильтровальной бумаги.

Пипетки всегда откалиброваны на вытекание, т.е. указанный на пипетке объем соответствует объему вытекающей жидкости, когда пипетку наполняют до отметки на верхней трубке, а затем дают жидкости самостоятельно вытечь. В объем вытекающей жидкости не входит остающаяся в носике нижней трубки жидкость и жидкость, смачивающая стенки пипетки. Нижнее отверстие пипетки не должно быть широким, чтобы скорость вытекания жидкости не была большой, но и не слишком узким, чтобы в конце истечения жидкости в месте соединения нижней трубки с баллоном пипетки не образовалась капля.

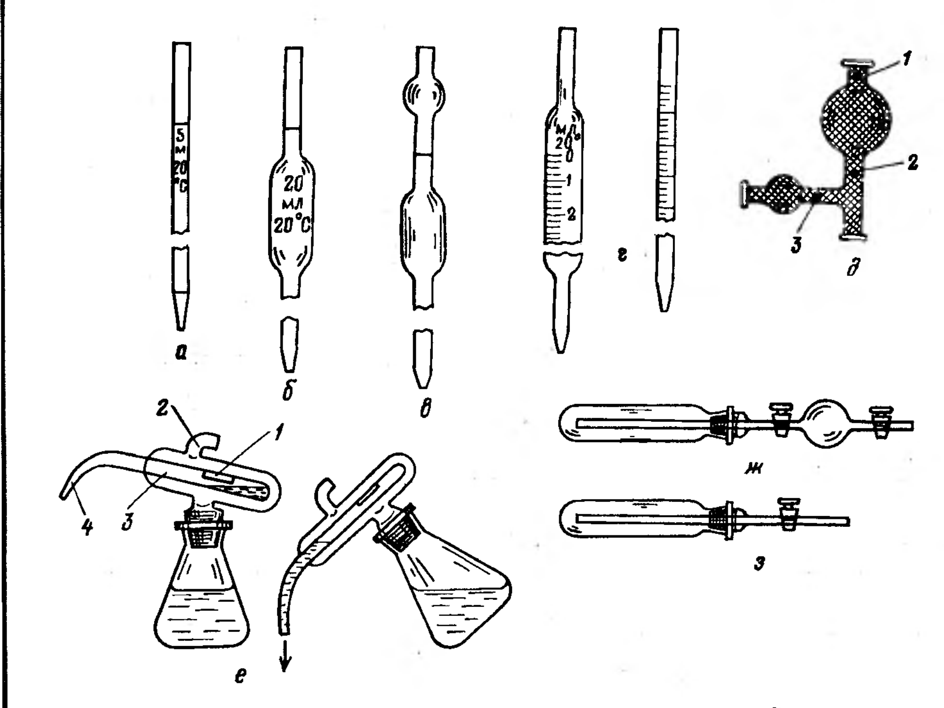


Рис. 78. Проточные (*а – г*) пипетки, резиновая груша с клапанами (*д*), пипетка типа “скворец” (*е*), весовые пипетки Лунге – Рея (*ж*) и Гретена (*з*):
д: *1 – 3* – клапаны;
е: *1* – отверстие; *2* – трубка; *3* – внутренний сосуд-мерннк; *4* – носнк

Считают, что продолжительность свободного вытекания воды из пипеток вместимостью 5, 10, 25, 50 и 100 мл должна быть равной соответственно 15, 20, 25, 30 и 40 с.

Наиболее точные результаты получают тогда, когда конец пипетки при ее опорожнении прикладывают к стенке сосуда-приемника. После того, как жидкость вытечет, пипетку держат еще 5–7 с прислоненной к стенке сосуда, слегка поворачивая вокруг оси. Затем пипетку вынимают, не обращая внимания на остаток жидкости в кончике нижней трубки. Этот остаток учитывают при калибровке пипетки, поэтому выдувать жидкость из нее нельзя.

Пипетки типа *а–в* (рис. 78) предназначены на выливание всего объема жидкости, а пипетки типа *г* –для частичного слива необходимого объема жидкости в соответствии с градуировкой. Объемы ядовитых жидкостей, кислот и сильных оснований отмеривают пипетками с предохранительным расширением в верхней трубке пипетки (рис. 78, *в*) или специальной пипеткой (рис. 79, *б*).

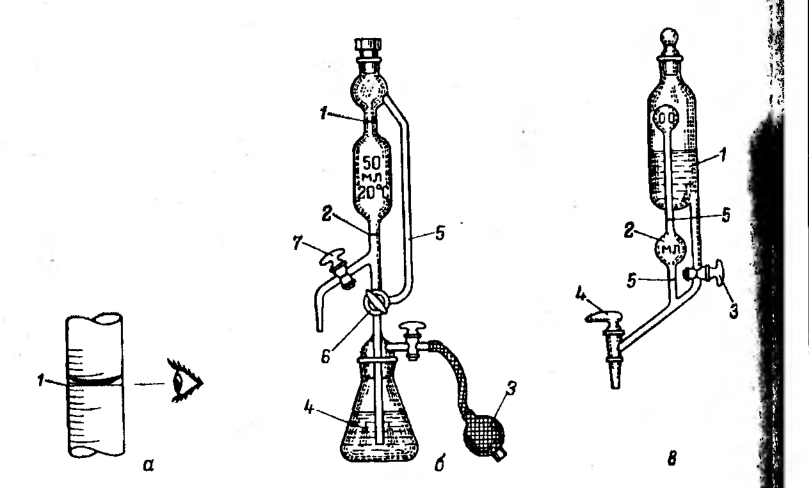


Рис. 79. Наблюдение за положением мениска (*а*), пипетка для ядовитых жид-костей (*б*) и самозаполняющаяся пипетка (*в*)

В препаративной химии, когда требуется введение в реакционную смесь последовательных порций жидкости одного и того же объема, применяют опрокидывающиеся пипетки типа "скворец" (рис. 78, *е*). Эту пипетку сначала наклоняют вправо, чтобы жидкость из конической колбы заполнила через отверстие *1* внутренний сосуд *3*, а затем влево, чтобы вылить отмеренный объем жидкости.

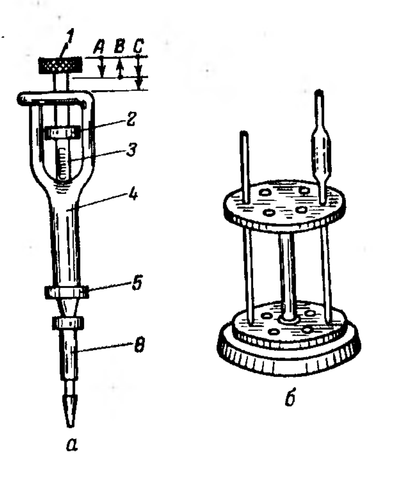
Пипетки для взвешивания дымящих и легко испаряющихся жидкостей предложили Лунге–Рей (рис. 78, *ж*) и Гретен (рис. 78, *з*). После взвешивания сухих таких пипеток их вакуумируют, а затем засасывают анализируемую жидкость. В пипетке Лунге–Рея вакуумируют и шар, и пробирку, а жидкость засасывают сначала в шар, а затем ее дозируют в пробирку, где может находиться второй реагент.

Лунге Георг (1839–1923) – немецкий химик-технолог. Изобрел в 1878 г. нитрометр, получивший его имя.

Рей Жан (1583–1645) – французский химик и врач.

Для отмеривания точных порций токсичной жидкости одного объема применяют пипетку, показанную на рис. 79, *б*. Пипетка имеет две отметки *1* и *2*, определяющие выливаемый объем жидкости. Чтобы заполнить такую пипетку, резиновой грушей *3* создают избыточное давление в склянке *4* с жидкостью и через боковой отвод *5*, открыв трехходовой кран *6*, заполняют пипетку. Избыток жидкости сливают при помощи крана *7*. Отмеренный объем жидкости выливают в сосуд-приемник, закрывая кран *7* в тот момент, когда уровень жидкости достигнет нижней отметки *2*.

Рис. 80. Поршневая микропипетка (*а*) и штатив для хранения обычных пипеток (*б*)



Существуют различные типы *самозаполняющихся пипеток*, один из них изображен на рис. 79, *в*. Принцип работы такой пипетки следующий: сначала открывают кран *3* при закрытом кране *4* и заполняют пипетку *2* жидкостью из резервуара *1* точно до верхней метки *5*. Затем кран *3* закрывают и спускают отмеренный объем жидкости при помощи крана *4* до нижней метки *5*. Верхняя часть пипетки имеет небольшие отверстия, чтобы легче было регулировать скорость наполнения и опорожнения пипетки при приближении уровня жидкости к меткам *5*.

Регулируемые *поршневые микропипетки* имеют вместимость от 0,002 до 1,0 мл с погрешностью от $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ до $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ мл. Они обладают плавным регулированием объема отбираемой жидкости. Все механизмы и детали микропипеток выполнены из фторопласта и полипропилена. При заборе жидкость попадает только в съемный конец пипетки *6* (рис. 80, *а*), изготовленный из полипропилена, и с самим механизмом пипетки не соприкасается. После работы съемный конец снимают и промывают, а если нужно, то и стерилизуют при 110 °С, затем повторно используют.

При использовании поршневой пипетки сначала вращением гайки *2* устанавливают на барабане цифры, видимые в окно *3*, и соответствующие требуемому объему жидкости. Затем надевают плотно при помощи гайки *5* нижнюю часть пипетки и, держа пипетку в воздухе, большим пальцем нажимают шток *1* до первого упора (положение *A*) и погружают конец пипетки на 3–5 мм в жидкость, после чего плавно отпускают шток до исходного положения *B*. Вынимают конец пипетки из жидкости, снимают капли с наружной части конца пипетки, и для слива набранной жидкости нажимают шток *1* сначала до первого упора, а затем – до второго (положение *C*), при этом вся жидкость выходит из пипетки.

Хранить вымытые пипетки следует носиками вверх в высоких цилиндрах, дно которых покрыто фильтровальной бумагой. Остатки чистой воды, вытекающей из пипеток, всасываются

бумагой, поэтому пипетки быстрее высыхают. Верхнюю часть носиков закрывают колпаком из полипропилена, полиэтилена или из фильтровальной бумаги. Иногда одевают на носик пипетки маленькую пробирку. Применяют для хранения пипеток и специальные подставки (рис. 80, *б*), которые вместе с пипетками следует убирать в шкаф из органического стекла для предохранения от загрязнения аэрозолями воздуха.

Каждую пипетку сразу после работы необходимо промыть чистой водой, этанолом и диэтиловым эфиром. Спускать промывную жидкость надо всегда через носик. Промывка позволяет избежать некоторых "необъяснимых" отклонений в опытах.

Пипетки обычно калибруют по чистой воде, поэтому ими нельзя отмеривать жидкости, вязкость которых заметно отличается от вязкости воды. Объем отобранной жидкости в этом случае не будет соответствовать указанному на пипетке. Для вязких жидкостей пипетку надо перекалибровать.

Если некоторые растворы оставляют на стенках пипетки прилипшие капли даже при хорошем обезжиривании стекла, то рекомендуют пипетки подвергать силиконированию, покрытию внутренних стенок тончайшей силиконовой пленкой, не смачивающейся водой. Силиконированную пипетку калибруют по чистой воде при 20 °С. У силиконированных пипеток мениск жидкости выпуклый.

Для силиконирования чистую и высушенную пипетку заполняют 2%-м раствором диметилдихлорсилана $(CH_3)_2SiCl_2$ в диэтиловом эфире или бензине и выдерживают 1–2 мин, после чего раствор реагента выливают в склянку для последующего использования. Обработанную пипетку оставляют в вытяжном шкафу до исчезновения запаха и затем высушивают 10–20 мин при 120–140 °С.

Силиконирование проводят также и 3%-м раствором метилтрихлорсилана $(CH_3)SiCl_3$ в CCl_4 в течение 2–3 мин. После удаления из пипетки раствора метилтрихлорсилана ее нагревают около 1 ч при 120–130 °С. Вместо высокотоксичных метилхлорсиланов можно использовать 3%-й раствор полиметилсилоксановых жидкостей (ПМС-200 и ПМС-300) в хлороформе $CHCl_3$. Пипетку заливают таким раствором на 2–5 мин, затем его сливают, а пипетку сушат 2 ч при 180–210 °С.

Образующаяся при силиконировании гидрофобная пленка не смывается водой и не разрушается кислотами. Ее можно удалить при кипячении пипетки в 10%-м водном растворе KOH или NaOH.

4.4. Бюретки

Бюретка – цилиндрическая стеклянная трубка с делениями, краном или зажимом, проградуированная в миллилитрах. Бюретки применяют для точного измерения небольших объемов и при титровании. Различают бюретки объемные, весовые, поршневые, газовые и микробюретки.

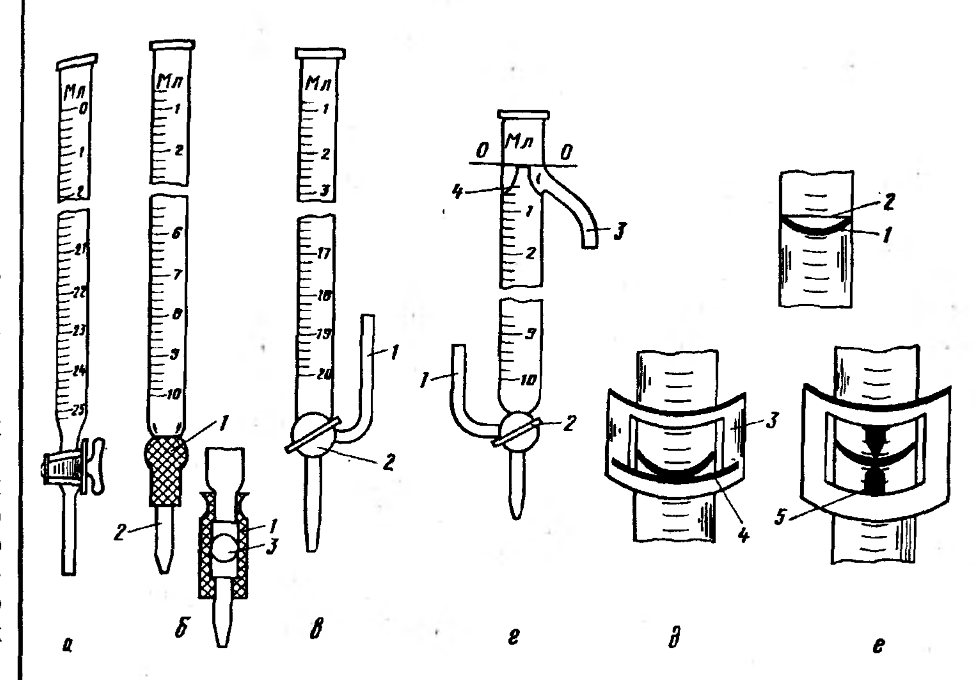


Рис. 81. Бюретки: с одноходовым краном (*а*), резиновой трубкой (*б*), трехходовым краном (*в*) и автоматическим нулем (*г*). Приспособления для отсчета объемов жидкости (*д*, *е*)

Объемные бюретки (рис. 81, *а–г*) с ценой деления в 0,1 мл позволяют вести отсчет с точностью до 0,02 мл. Бескрановые бюретки Мора (рис. 81, *б*) имеют в нижней части резиновую трубку *1* с капилляром *2*. Резиновая трубка пережимается либо зажимом Мора (см. рис. 37, *б*), либо внутрь ее закладывают стеклянный шарик *3* или палочку с шарообразным утолщением. Жидкость из такой бюретки вытекает при нажатии пальцами на верхнюю часть шарика. Бюретки с резиновой трубкой применяют для слабо щелочных растворов, обычно заедающих притертые стеклянные краны.

Недостаток таких бюреток в том, что резиновая трубка в начале и в конце выливания раствора растягивается в разной степени, вследствие разницы гидростатических давлений и различной степени обжатия шарика пальцами. Погрешность будет меньше, если использовать сравнительно толстостенный и короткий эластичный кусок резиновой трубки, а зажим надевать на нее всегда на одном и том же месте. При этом следует также избегать растворов, окисляющих каучук, в частности растворов иода в водном растворе KI.

Если раствор оставляет на стенках бюретки прилипшие капли, то ее подвергают силиконированию (см. разд. 4.3).

Заполняют бюретку раствором через воронку с коротким концом, не доходящим до нулевого деления. Затем раствор спускают так, чтобы он заполнил всю часть бюретки ниже крана или зажима до нижнего конца капилляра. Только после этого раствор в бюретке устанавливают на нулевое деление, при этом в нижней ее части не должно остаться ни одного пузырька воздуха. Можно заполнять бюретку и снизу, если она имеет двухходовой кран *2* (рис. 81, *в*). Для этого к изогнутой трубке *1* присоединяют резиновый шланг от склянки с раствором.

В *бюретке с автоматическим нулем* (рис. 81, *г*) нулевой отметкой является верхний срез отростка *4*. Когда раствор, подаваемый снизу через трубку *1* поднимается до верхнего среза отростка *4*, избыток его будет стекать из бюретки через трубку *3*. После прекращения подачи раствора уровень его установится автоматически на верхнем срезе отростка. Первую метку на шкале такой бюретки обозначают 1 мл.

Местом отсчета уровня раствора в бюретке всегда выбирают нижний край *1* мениска (рис. 81, *д*). По этому краю и калибруют бюретку. Только в случае непрозрачных растворов (водный раствор $KMnO_4$, раствор I_2 в водном растворе KI и др.) необходимо делать отсчет по врехнему краю *2* мениска.

Точное определение нижнего края мениска затруднено явлением отражения, возможны погрешности и от параллакса, если глаза не будут находиться точно на высоте мениска (см. рис. 79, *а*). У мерных колб и пипеток метка окружает горло или трубку целиком, что позволяет взять точный отсчет. У бюреток же метка занимает только часть окружности трубки. Поэтому для правильного отсчета уровня раствора в бюретке применяют разные приспособления. Например, держат позади бюретки кусок белого картона или матовую стеклянную пластинку.

Наиболее эффективным приспособлением для отсчета уровня раствора является кусок плотной белой бумаги *3* с нижней зачерненной частью (рис. 81, *д*). В куске бумаги делают два горизонтальных разреза такой длины, чтобы бумагу как кольцо можно было одеть плотно на бюретку и перемещать по ней. Верхний край горизонтальной черной полосы *4* располагают у нижнего края мениска, который от этого становится более четким, почти черным, так как устраняется мешающее отсчету отражение. Рекомендуется также на средней части бумаги, расположенной сзади бюретки между горизонтальными разрезами, нанести черную вертикальную черту *5*. Тогда проектируются два конуса мениска, сходящиеся вершинами точно у нижнего его края.

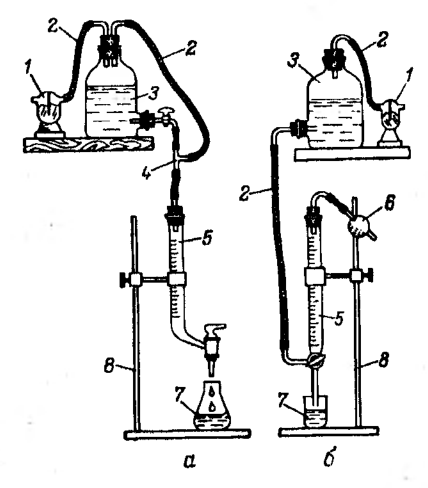


Рис. 82. Установка бюреток для серийных анализов с вводом раствора в верхнюю (*а*) и нижнюю (*б*) часть бюретки:

1 – склянка Тищенко; *2* – резиновый шланг; *3* – склянка с титрованным раствором; *4* – тройник; *5* – бюретка; *6* – хлорокальциевая трубка; *7* – анализируемые растворы; *8* – штатив

Верхний конец бюретки закрывают от попадания пыли и испарения раствора маленьким стаканчиком или широкой, но короткой пробиркой.

На рис. 82 приведены схемы установки бюретки для частого титрования анализируемых проб одним и тем же раствором. В установке типа *а* бюретку *5* заполняют раствором сверху из бутыли *3* через нижний кран, а в установке типа *б* – снизу через трехходовой кран. Принцип работы этих установок понятен из рисунка. Чтобы защитить растворы в бюретке и бутылях от взаимодействия с примесями воздуха, их присоединяют к склянкам Тищенко *1*, а открытый верх бюретки закрывают пробкой с хлорокальциевой трубкой *6* (рис. 82, *б*). Обычно склянку Тищенко (см. рис. 28, *д*) и хлорокальциевую трубку (см. рис. 237, *д*) заполняют либо натронной известью, либо аскаритом*, которые поглощают кислотные примеси (CO_2, SO_2, HCl, H_2S и др.). Когда раствор чувствителен к аммиаку в воздухе, вместо склянки Тищенко и хлорокальциевой трубки устанавливают склянку Дрекселя (см. рис. 27) с разбавленной серной кислотой. Для более тщательной очистки воздуха применяют поглотительные колонки (см. рис. 237). Хлорокальциевую трубку присоединяют к бюретке, как показано на рис. 82, *б*, в этом случае избегают попадания тонкой пыли поглотителя в бюретку.

Жидкости из бюретки отмеривают всегда от нулевого деления до уровня, находящегося приблизительно на 5 мл выше нужного деления. Достигнув этой отметки, выжидают 15–20 с и, приложив конец бюретки к стенке приемного сосуда, капля за каплей спускают раствор точно до нужной отметки.

Микробюретки отличаются от объемных бюреток небольшим объемом. Они имеют градуировку по 0,01 мл, что дает возможность делать отсчеты с точностью до 0,005 мл. Все конструкции микробюреток можно свести к трем типам, представленным на рис. 83.

---

*Аскарит – смесь асбестовой ваты с NaOH.

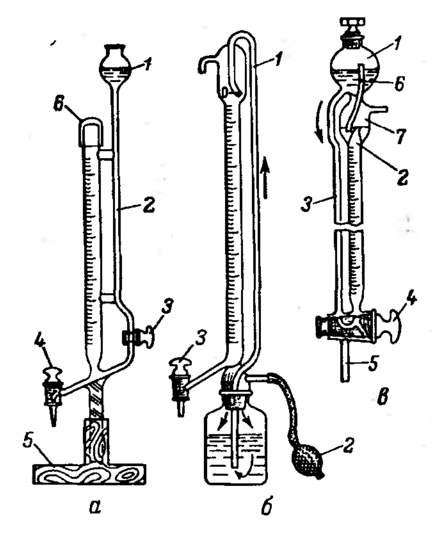


Рис. 83. Микробюретки Банга (*а*), Пеллета (*б*) и Гибшера (*в*)

Микробюретка Банга (рис. 83, *а*) – наиболее распространенный тип микробюреток. Ее закрепляют либо в лапке штатива, либо устанавливают на деревянном достаточно устойчивом основании *5*. Бюретку заполняют раствором из резервуара *1* через трубку *2* и кран *3* при закрытом кране *4*. Для защиты раствора от пыли и испарения верх бюретки закрывают небольшим стаканом *6*.

Банг Ивар (1869–1918) – норвежский химик-органик.

Микробюретку Пеллета (рис. 83, *б*) с автоматической установкой нуля заполняют при помощи резиновой груши *2* при закрытом спускном кране *3*. Излишек раствора отсифонируется обратно в склянку через боковую отводную трубку *1*, верхний срез которой точно установлен на нулевой отметке.

Микробюретка Гибшера (рис. 83, *в*) заполняется при повороте трехходового крана *4*, позволяющего раствору из сосуда *1* по боковой трубке *3* попасть в бюретку. Избыток раствора сливают через носик *5* при новом повороте крана *4*. Нулевой уровень в бюретке устанавливается как только поверхность раствора коснется верхнего среза отростка *2*. В этот момент прекращают с помощью крана *4* спуск раствора. Остаток его из головки *7* засасывается в сосуд *1* через трубку *6* при заполнении бюретки.

Газовые бюретки применяют для измерения относительно небольших объемов газов (см. разд. 10.11).

Газовая бюретка Гемпеля (рис. 84, *а*) имеет термостатирующую рубашку *1* и уравнительную склянку *3*, присоединенную к бюретке через резиновую трубку *2*. Склянка *3* заполнена запирающей жидкостью, в которой исследуемый газ не растворяется. Чтобы отобрать пробу газа, поднимают уравнительный сосуд *3* при открытом трехходовом кране *4* до полного вытеснения из бюретки воздуха: в трубке *5* должна появиться запирающая жидкость. После этого кран *4* переключают на трубку *6*, связанную с сосудом, содержащим исследуемый газ, и, опуская склянку *3*, засасывают нужное количество газа.

Гемпель Вальтер (1851–1916) – немецкий химик-технолог. Газовую бюретку ввел в лабораторную практику в 1877 г.

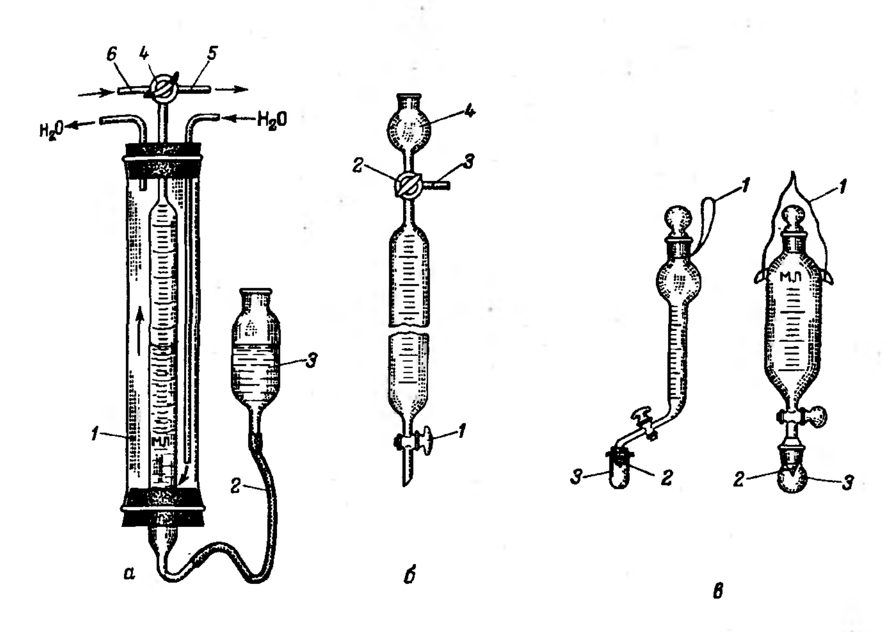


Рис. 84. Газовые бюретки Гемпеля (*а*) и Бунге (*б*) и весовые бюретки (*в*)

Газовая бюретка Бунге (рис. 84, *б*) также служит для газового анализа. Сначала бюретку через кран *1* заполняют при помощи уравнительного сосуда (на рисунке не показан), открыв кран *2* для сообщения с воронкой *4*. Затем, переведя трехходовой кран на трубку *3*, соединенную с сосудом, где находится анализируемый газ, опускают уравнительный сосуд и засасывают пробу этого газа. Измеряют его объем, атмосферное давление и температуру. После этого наливают в сосуд *4* раствор, поглощающий газообразную примесь, находящуюся в анализируемой пробе, и краном *2* впускают раствор в бюретку (кран *1* при этом должен быть закрыт). Перед впуском в бюретке создают пониженное давление, опуская уравнительный сосуд. Закрыв краны *1* и *2* осторожно взбалтывают бюретку с раствором-поглотителем и измеряют снова объем газа. Он будет несколько меньше, так как газообразная примесь провзаимодействовала с раствором-поглотителем. Полученные значения исходного и конечного объемов позволяют определить содержание примеси в пробе газа.

Бунге Николай Андреевич (1842–1915) – русский химик-технолог.

Весовые бюретки применяют в тех случаях, когда нужна особая точность в определении объема жидкости или газа. Их надо градуировать и проверять. Весовые бюретки показаны на рис.

84, *в*. Массу весовых бюреток определяют заранее, а затем их взвешивают вместе с раствором, подвешивая к коромыслу весов за проволоку *1*. Носик *2* таких бюреток должен быть всегда тщательно закрыт пришлифованным стаканчиком *3*.

С помощью весовых бюреток можно измерить массовую долю (w_B) растворенного вещества В:

$$w_B = m_B/(m_B + m_ж), \tag{4.5}$$

где $m_ж$ – масса растворителя, добавленного в сосуд для растворения из весовой бюретки, г; m_B – масса растворенного вещества, г; $m_B + m_ж$ – масса раствора, г.

Весовые бюретки сводят титриметрический анализ к гравиметрическому. Титром раствора в этом случае будет число граммов вещества, растворенного в 1 г раствора. Перед титрованием взвешивают бюретку, содержащую раствор с определенным титром (стандартный раствор), титруют этим раствором анализируемую пробу, затем снова взвешивают бюретку. Разность в массе дает количество израсходованного на титрование стандартного раствора. Так как в конце титрования перемену окраски индикатора можно заметить в лучшем случае с точностью до нескольких капель стандартного раствора, масса которых больше 10 мг, совершенно бесцельно взвешивать бюретку с точностью большей, чем 10 мг. Точность может быть повышена только в реакциях с резким переходом окраски титруемого раствора.

4.5. Проверка мерной посуды

Мерные колбы, пикнометры, пипетки и бюретки перед работой необходимо проверять. Массовое производство мерной посуды без паспортизации каждой ее единицы приводит к тому, что указанная на мерной посуде вместимость часто не соответствует действительной.

Перед проверкой мерную посуду тщательно моют (см. разд. 2.9) и высушивают. Высушенную мерную посуду, используемую на "выливание" (пипетки и бюретки), перед проверкой смачивают чистой водой: наливают ее в проверяемую посуду и дают постоять 1–2 мин, после чего выливают, как и при обычном использовании.

Проверка мерной посуды заключается в определении массы чистой воды, не содержащей примесей и растворенного воздуха, налитой в посуду до метки (мерные колбы и пикнометры) или вылитой из нее (пипетки и бюретки) при данной температуре и атмосферном давлении. Для проверки микропипеток и микробюреток вместо воды применяют ртуть (см. разд. 1.9). По найденной массе воды или ртути определяют истинную вместимость мерной посуды, используя таблицы плотности воды или

Таблица 3. **Масса 1 л воды при разных температурах**

Температура, °С	Масса, г	Поправка на атмосферное давление	Температура, °С	Масса, г	Поправка на атмосферное давление
18	998,595	0,00140	21	997,992	0,00139
19	998,405	0,00140	22	997,770	0,00138
20	998,204	0,00139			

Таблица 4. **Плотность ртути для разных температур и давлении 1 атм**

Температура, °С	Плотность, г/см^3	Температура, °С	Плотность, г/см^3
18	13,5508	21	13,5434
19	13,5483	22	13,5409
20	13,5459		

ртути для измеренных температуры и давления. Ниже приведены данные, чаще всего используемые в расчетах (табл. 3 и 4).

Если атмосферное давление меньше 101325 Па = 760 торр = = 1 атм, то на каждый 1 торр = 133,322 Па = 1 мм рт. ст. разницы прибавляют к найденному объему поправку, указанную в табл. 3. При атмосферном давлении, превышающем 101325 Па, поправку вычитают.

Например, масса воды в мерной колбе вместимостью 50 мл оказалась равной 49,560 г при 18 °С воздуха и давлении 100 кПа (≈750 торр). Из табл. 3 находим, что при этой температуре воздуха, а следовательно, и воды, простоявшей в комнате и сравнявшей свою температуру с температурой воздуха, масса 1 л воды равна 998,595 г, т.е. масса 1 мл воды составляет 0,998595 г. Разделив 49,560 г на это число, находим, что вместимость взятой мерной колбы 49,6297 мл. Поправка на давление составляет (760–750)·0,0014 = 0,014 мл. Прибавим ее к вычисленному объему и получим: 49,6297 + 0,014 = 49,6437 мл, или округленно 49,64 мл. Отсюда поправка к указанной на мерной колбе вместимости будет 50,0 – 49,64 = 0,36 мл. Такая мерная колба для работы непригодна и является производственным браком. Допустимая поправка для объема 50 мл должна быть не больше ±0,1 мл.

При проверке пипеток воду из них спускают в бюкс с крышкой (см. рис. 57) и взвешивают. Не выливая воду из бюкса, спускают в него снова полную пипетку и взвешивают. Так поступают и в третий раз. Из трех значений массы воды берут среднее.

При проверке бюреток измеряют массу всего ее объема, а затем – массу воды через каждые 10 мл. Для точной калибровки проверяют массу каждого миллилитра.

Проверенную мерную посуду лучше использовать только тому экспериментатору или аналитику, который ее проверял. Это будет залогом успеха в работе.

4.6. Определение плотности жидких и твердых веществ

Плотность вещества В (символ ρ_B, единица кг/м^3, г/мл, г/см^3) – величина, равная отношению массы вещества m_B к его объему V_B:

$$\rho_B = m_B/V_B. \quad (4.6)$$

Плотность, выраженная в г/л, совпадает со значением плотности в кг/м^3.

Относительная плотность (символ d, величина безразмерная) – это плотность данного вещества ρ_B, деленная на плотность вещества, взятого за эталон, ρ^0:

$$d = \rho_B/\rho^0. \quad (4.7)$$

Таким эталоном, или стандартным веществом, являются либо чистая вода при давлении 101325 Па (1 атм) и температуре 3,98 °С, либо сухой воздух при нормальных условиях (101325 Па, 0 °С). Плотность воды при 3,98 °С и 101325 Па равна 1,0000 г/мл, а воздуха в нормальных условиях – 1,2928 г/л при составе (массовые доли): 0,7547 N_2, 0,2310 O_2, 0,0129 Ar и 0,00046 CO_2.

Поскольку плотность и относительная плотность зависят от температуры, подстрочным индексом указывают температуру, при которой измерялась плотность, например ρ_{25} и d_{20}. Если плотность эталонного вещества измерена при температурах, отличных от приведенных выше, то символ относительной плотности снабжается двумя индексами. Например, обозначение d_{25}^{5} (N_2O) = = 1,5300 свидетельствует, что относительная плотность оксида диазота измерена при 25 °С относительно плотности воздуха, определенной при 5 °С.

Удельный вес (символ γ, единица Н/м^3) – величина, равная отношению веса G (в Н), т.е. силы тяжести, к объему V (в м^3):

$$\gamma = G/V. \quad (4.8)$$

Удельный вес зависит от ускорения свободного падения g и может быть выражен как произведение плотности вещества на ускорение свободного падения:

$$\gamma = \rho_B g. \quad (4.9)$$

Плотность жидкости или раствора измеряют при помощи ареометров, гидростатических весов, пикнометров и др. способами. Плотность твердого вещества определяют пикнометрическим методом, гидростатическим взвешиванием и волюмометрически.

Определение плотности с помощью ареометров. *Ареометры постоянной массы* (другое название – *денсиметры*) обычно являются стеклянными (рис. 85). Они имеют в верхней части бумажную шкалу *1* с указанием плотности в г/см^3. Нижняя часть ареометра заполнена балластом *2* (свинцовые дробинки), неподвижно закрепленным связующим веществом *3*, размягчающимся при температуре не ниже 80 °С. Балласт нужен для понижения центра тяжести ареометра, чтобы последний при погружении в жидкость плавал в строго вертикальном положении и находился при этом в устойчивом равновесии.

На бумажной полоске *1* в верхней трубке *5* ареометра указана температура, при которой он откалиброван, – обычно 20 °С.

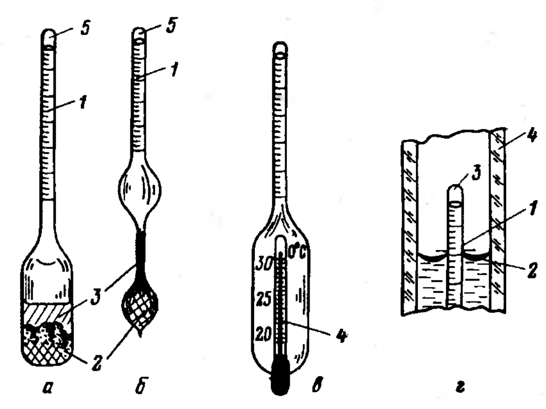


Рис. 85. Ареометры цилиндрические (*а*), веретенообразные (*б*) и с встроенным термометром (*в*). Мениск вокруг трубки ареометра (*г*):

а – в: *1* – шкала; *2* – груз; *3* – твердая замазка; *4* – термометр; *5* – трубка;

г: *1* – верхний край; *2* – нижний край мениска; *3* – трубка ареометра; *4* – стенка цилиндра

Цена деления шкалы термометра *4*, встроенного в ареометр (рис. 85, *в*), как правило, равна 1 °С. Пределы измерений плотности жидких сред образцовыми ареометрами составляют 0,6500–2,0000 г/см^3 при цене деления 0,0005 г/см^3, а ареометрами общего назначения – 0,700–1,840 г/см^3 при цене деления 0,001 г/см^3. Выпускают наборы, содержащие от 10 до 25 ареометров, каждый из которых рассчитан на свой интервал измерений плотности, например от 0,700 до 0,760 г/см^3. Перед определением плотности из набора выбирают ареометр с нужным пределом измерений.

При погружении в жидкость ареометр, согласно закону Архимеда, испытывает действие выталкивающей силы, равной весу вытесненной им жидкости. В тот момент, когда выталкивающая сила становится равной весу всего ареометра, наступает состояние равновесия, и ареометр начинает плавать в жидкости. Чем больше плотность жидкости, тем на меньшую глубину погружается ареометр. Поэтому численные значения плотности на шкале ареометра располагаются в возрастающем порядке сверху вниз.

Архимед (287–212 гг. до н.э.) – античный математик и физик.

Жидкость для измерения плотности наливают в стеклянный цилиндр с диаметром, вдвое превышающим диаметр корпуса ареометра, и высотой, большей, чем длина ареометра. Цилиндр перед заполнением жидкостью необходимо вымыть и высушить (см. разд. 2.9). Заполненный жидкостью цилиндр выдерживают в комнате до тех пор, пока температура его содержимого не бу-

дет отличаться от температуры окружающего воздуха на ±2 °С. Чтобы быстрее установилось тепловое равновесие, жидкость в цилиндре перемешивают стеклянной мешалкой с диском на конце, перемещая ее вверх и вниз по всей высоте столба жидкости, избегая попадания в нее пузырьков воздуха.

После выравнивания температур жидкости и воздуха в нее осторожно опускают ареометр, взяв его двумя пальцами за верхний конец трубки. Ареометр при опускании не должен задевать стенки цилиндра. Его не выпускают из пальцев до тех пор, пока отметка шкалы ожидаемой плотности не окажется на 3–5 мм выше уровня жидкости и не появится уверенность в том, что ареометр плавает. Если его отпустить преждевременно, то при быстром погружении в жидкость он ударится о дно цилиндра и может разбиться.

Такое случается при неправильном выборе ареометра для исследуемой жидкости. При погружении ареометра жидкость не должна смачивать верхнюю трубку намного выше отметки измеренной плотности. В противном случае показания ареометра будут неточными.

Погруженный ареометр выдерживают в жидкости 3–4 мин для выравнивания температур и определяют показания по нижнему краю мениска *2* (рис. 85, *г*). Об этом должно быть сказано в паспорте. Если такого указания нет, то ареометр следует проверить либо по образцовому ареометру, либо по показаниям пикнометрической (табличной) плотности известной жидкости.

Для сравнения показаний используемого и образцового ареометров их погружают в жидкость, находящуюся в одном цилиндре, причем ареометры не должны соприкасаться друг с другом. В качестве калибровочной жидкости применяют: в интервале 0,86–0,95 г/см^3 – водно-спиртовые растворы; в интервале 0,95–1,01 г/см^3 – смеси 85%-го этанола и серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3; в интервале 1,00–1,84 г/см^3 – водные растворы серной кислоты; в интервале 1,84–2,00 г/см^3 – смесь 500 г KI, 630 г HgI_2 в 1 л воды, которую разбавляют до нужной плотности.

Если температура исследуемой жидкости заметно отличается от температуры, указанной на ареометре (20 °С), в показания вводят поправку, найденную из соотношения:

$$\Delta\rho_t = \beta(t_0 - t)\rho, \qquad (4.10)$$

где $\beta = 2{,}5\cdot10^{-5}$ 1/°С; t_0 – температура, при которой был откалиброван ареометр; t – температура жидкости; ρ – найденная плотность жидкости.

Ареометры после использования обмывают водой, а затем этанолом, если их опускали в водные растворы веществ, или бензином, тетрахлоридом углерода и ацетоном, если исследуемая жидкость была органической. Затем ареометры высушивают в сушильном шкафу или в эксикаторе (см. рис. 32) и хранят в закрытых сосудах.

Определение плотности с помощью гидростатических весов. При гидростатическом взвешивании стеклянный поплавок гидростатических весов (см. рис. 69) опускают в исследуемую жидкость. Плотность жидкости сразу же отсчитывают по массе гирь, взятых для достижения равновесия весов.

Для измерения плотности жидкости сначала взвешивают (г) поплавок с его подвеской (проволокой) в воздухе (m_1), а затем в чистой воде (m_2) и после этого в исследуемой жидкости (m_3). Первые два измерения проводят заранее и уже потом их не повторяют. Уровень жидкости в цилиндре всегда должен находиться на одной и той же отметке, нанесенной на проволоку, за которую подвешен поплавок к коромыслу весов. Таким образом, часть проволоки представляет собой небольшую постоянную долю общего объема поплавка.

Плотность исследуемой жидкости ρ_t (г/см^3) при температуре t после измерений вычисляют по уравнению

$$\rho_t = (m_1 - m_3)(\rho_В - \rho_{возд})/[(m_1 - m_2) + \rho_{возд}], \qquad (4.11)$$

где $\rho_В$ – плотность воды при температуре t; $\rho_{возд}$ – средняя плотность воздуха во время взвешивания при температуре t.

Часто оказывается достаточным принимать плотность воздуха равной 0,0012 г/см^3. Однако изменения температуры, атмосферного давления и относительной влажности f может до 5% изменить плотность воздуха. Поэтому при точных измерениях рекомендуют записывать не только температуру и давление, но и относительную влажность воздуха f (см. разд. 10.12) и вычислять $\rho_{возд}$ по формуле

$$\rho_{возд} = 0{,}001293(p - k)/[760(1 + 0{,}00367t)], \qquad (4.12)$$

где p – атмосферное давление, торр; k – поправка, определяемая влажностью воздуха при температуре t.

Значение k находят из наблюдений за изменением относительной влажности f (%) и парциального давления пара воды в воздухе ($\bar{p}_в$), взятого из справочных таблиц, по уравнению

$$k = 0{,}0038f\bar{p}_в. \qquad (4.13)$$

Проволока для подвески поплавка должна быть очень тонкой и прямой, чтобы уменьшить влияние поверхностного натяжения. Кроме того, она не должна взаимодействовать с жидкостью. Длина проволоки, погруженной в жидкость, обычно берется не более 15 мм, чтобы свести к минимуму уменьшение ее массы в жидкости. При гидростатическом взвешивании тем-

пературу жидкости поддерживают постоянной и следят за тем, чтобы на поверхности поплавка и части проволоки, погруженной в жидкость, не оседали пузырьки воздуха. Температуру жидкости в цилиндре измеряют с точностью до 0,1 °С до и после каждого взвешивания, принимая в расчет среднее из полученных значений. Термометр все время должен находиться в жидкости.

При определении плотности твердого вещества ρ_t его подвешивают вместо поплавка. Твердым веществом может быть либо застывший расплав, в котором закреплена проволока для подвески, либо монокристалл или поликристалл, выращенные из раствора или расплава на затравке, укрепленной на проволоке-подвеске. Значение ρ_t (в г/см^3) вычисляют по уравнению

$$\rho_t = m_1(\rho_ж - \rho_{возд})/[(m_1 - m_2) + \rho_{возд}], \qquad (4.14)$$

где m_1 – масса гирь, уравновешивающих твердое вещество в воздухе при температуре t, г; m_2 – масса гирь, уравновешивающих вещество, погруженное в жидкость, при той же температуре, г; $\rho_ж$ – плотность жидкости, в которой проводят взвешивание при температуре t, г/см^3; $\rho_{возд}$ = 0,0012 г/см^3.

Одним из основных источников погрешностей при гидростатическом взвешивании твердого вещества является влияние поверхностного натяжения и вязкости жидкости, снижающих чувствительность весов. Кроме того, метод осложняется тем, что требуется специальная подготовка твердого вещества, которое не должно включать даже мельчайших пузырьков воздуха и иметь пустоты и трещины.

Если весы с поплавком калибровались при 20 °С, то допустимые отклонения температуры жидкости ±5 °С не требуют специальных поправок.

Определение плотности с помощью пикнометров (см. разд. 4.2) используют, когда необходимы точные измерения. Для определения плотности жидкости проводят три взвешивания: пустого пикнометра (m_1, г), пикнометра, заполненного чистой водой до определенной отметки (m_2, г), и пикнометра, заполненного исследуемой жидкостью до той же отметки (m_3, г). Первые два взвешивания позволяют установить истинную емкость пикнометра, а первое и третье – массу исследуемой жидкости в объеме пикнометра.

Плотность жидкости ρ_t при температуре t будет равна (при равенстве температур воды и жидкости):

$$\rho_t = (m_3 - m_1)(\rho_в - \rho_{возд})/[(m_2 - m_1) + \rho_{возд}], \qquad (4.15)$$

где $\rho_в$ – плотность чистой воды при температуре t; $\rho_{возд}$ – плотность воздуха при той же температуре (около 0,0012 г/см^3).

Для 20 °С

$$\rho_{20} = 0{,}99820(m_3 - m_1)/(m_2 - m_1), \qquad (4.16)$$

если пренебречь плотностью воздуха и принять плотность воды при 20 °С равной 0,99820 г/мл.

Плотность жидкости определяют следующим образом. Вымытый (см. разд. 2.9) и просушенный пикнометр взвешивают на аналитических весах, затем заполняют его свежей дистиллированной водой до уровня несколько выше метки или до краев капиллярной трубки (см. рис. 76, *а*, *ж*) и выдерживают в термостате (см. разд. 5.9) при 20 °С не менее 30 мин, регулируя температуру в пределах ±0,1 °С. При особо точных измерениях температуру следует поддерживать постоянной с точностью ±0,01 °С. Для контроля за температурой воды внутри пикнометра применяют термопары и термометры сопротивления (см. разд. 5.4 и 5.6).

Когда температура воды в пикнометре, а следовательно, и ее уровень перестанут изменяться, излишек воды над меткой (капилляром, пришлифованной поверхностью, см. разд. 4.2) удаляют либо при помощи пипетки с капиллярным концом, либо полоской фильтровальной бумаги. После этого пикнометр закрывают пробкой и тщательно обтирают снаружи куском льняной или батистовой ткани, не оставляющей на поверхности пикнометра волокон, дают ему возможность принять температуру окружающего воздуха и взвешивают. Эту операцию повторяют 2–3 раза и находят среднее значение массы.

Аналогично взвешивают пикнометр с исследуемой жидкостью, предварительно высушив его. При точных измерениях исследуемую жидкость до термостатирования нагревают до кипения, чтобы удалить растворенный в ней воздух, охлаждают до комнатной температуры и только после этого заливают в пикнометр.

При определении плотности летучей жидкости в расчеты может быть внесена погрешность из-за наличия над ее уровнем некоторого объема газовой фазы. Погрешность вызвана разницей в плотностях газовой фазы (воздух + пар) в пикнометре и наружного воздуха. Она увеличивается с ростом парциального давления пара, различий в молекулярных массах пара и воздуха, с ростом объема, заполненного газом.

Поэтому для пикнометров типов *а*, *г* и *ж* (см. рис. 76) необходима поправка на массу пара. Если капилляры в пикнометрах типов *в* и *д* (см. рис. 76) достаточно длинны и узки, то газовое пространство считают свободным от пара исследуемой легколетучей жидкости.

Поправка к массе Δm заполненного жидкостью пикнометра равна:

$$\Delta m = V_п(\rho_{возд} - \rho_{в+п}), \quad (4.17)$$

где $V_п$ – объем заполненного паром пространства над жидкостью, мл; $\rho_{в+п}$ – плотность смеси воздуха и пара.

Значение $\rho_{в+п}$ находят из уравнения

$$\rho_{в+п} = \bar{p}_п M_ж/RT + (p - \bar{p}_п)\rho_{возд}/p, \quad (4.18)$$

где $\bar{p}_п$ – парциальное давление пара жидкости, атм; $M_ж$ – молярная масса летучей жидкости; p – атмосферное давление, атм; $\rho_{возд}$ – плотность воздуха, принимаемая равной 0,0012 г/мл; R – универсальная газовая постоянная, равная 82,0566 мл·атм/(моль·К).

Величину такой поправки можно определить из конкретного примера.

В пикнометре типа *г* (см. рис. 76) вместимостью 25 мл находится этиловый эфир $(C_2H_5)_2O$ ($M_ж$ = 74,1 г/моль, температура кипения 34,5 °С). Объем, заполненный паром (от метки до пробки пикнометра), равен $V_п$ = 3,0 мл, а парциальное давление пара $\bar{p}_п$ = 0,571 атм при 20 °С (найдено из таблиц). Принимая $\rho_{возд}$ = 0,0012 г/мл и считая, что воздух, насыщенный парами эфира, имеет давление 1 атм, получим:

$$\rho_{в+п} = 0{,}571 \cdot 74{,}1/(82{,}06 \cdot 293) + (1{,}0 - 0{,}571) \cdot 0{,}0012/1 = 2{,}3 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда

$$\Delta m = 3{,}0(1{,}2 \cdot 10^{-3} - 2{,}3 \cdot 10^{-3}) = -3{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ г, или } -3{,}3 \text{ мг}.$$

Итак, вес пикнометра с этиловым эфиром без поправки был бы завышен на 3,3 мг.

Чтобы измерить в пикнометре плотность твердого вещества, проводят три взвешивания: исследуемого вещества на воздухе (m, г), пикнометра, наполненного чистой водой или другой жидкостью с известной плотностью, с которой твердое вещество не взаимодействует (m_1, г), и пикнометра, наполненного той же жидкостью с погруженным в нее исследуемым веществом (m_2, г).

Плотность твердого вещества ρ_t находят из соотношения

$$\rho_t = m\rho_ж - (m_2 - m_1)\rho_{возд}/[m - (m_2 - m_1)], \quad (4.19)$$

где $\rho_ж$ – плотность вспомогательной жидкости при температуре t.

Твердое вещество насыпают в пикнометр либо в виде относительно крупных кристаллов, проходящих через горло пикнометра, либо в виде измельченного до порошкообразного состояния и высушенного в сушильном шкафу в течение 1–2 ч при 105–110 °С. Если твердое вещество такую температуру не выдерживает, то его высушивают в вакуум-эксикаторе (см. разд. 2.3) над соответствующим реагентом (см. разд. 7.2).

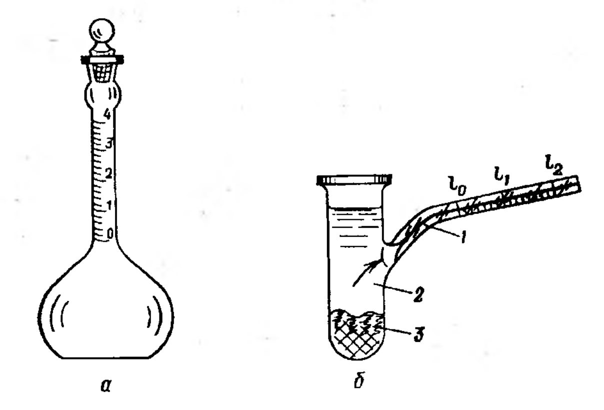


Рис. 86. Волюмометры: пикнометрический (*а*) и капиллярный (*б*)

Пикнометр с порошком заполняют на 2/3 жидкостью и помещают на 0,5–1,0 ч на водяную баню, нагретую до 60–70 °С, для удаления из частиц порошка абсорбированного воздуха, при этом пикнометр время от времени встряхивают (см. разд. 6.1). Затем пикнометр охлаждают и дальше проводят операции так же как с жидкостью, у которой надо установить плотность. Для лучшего проникновения жидкости в капилляры порошка рекомендуют присоединять пикнометр во время его нагревания на водяной бане к вакууму.

Вспомогательная жидкость должна иметь низкое давление пара, смачивать твердое вещество и стенки пикнометра, а ее плотность не должна быть выше плотности твердого вещества. В качестве такой жидкости применяют толуол, ксилол, бензол, бензин, этанол и другие органические жидкости. Выбор жидкости во многом определяет значение погрешности при измерении плотности твердого вещества. Плотность вспомогательной жидкости устанавливают одним из описанных выше способов.

Волюмометрический метод определения плотности твердых веществ основан на измерении объема вспомогательной жидкости, вытесненной твердым веществом. Если навеска твердого вещества $m_В$, а объем вытесненной им вспомогательной жидкости $V_ж$, то плотность вещества $\rho_В$ легко определяется из уравнения

$$\rho_В = m_В/V_ж. \quad (4.20)$$

Для измерения используют пикнометры с градуированным горлом (рис. 86, *а*) либо пробирки с капилляром (рис. 86, *б*). Такие сосуды получили название волюмометров (франц. volume – объем + греч. metréō – мерю). В волюмометр типа *а*

наливают вспомогательную жидкость и доводят ее уровень в термостате с температурой 20 °C до нулевой отметки на горле. Затем всыпают осторожно точную навеску измельченного вещества m_B и содержимое волюмометра слегка встряхивают, чтобы жидкость смыла с внутренней поверхности горла все пристaвшие к ней частицы вещества. После этого волюмометр помещают в термостат, настроенный на 20 °C, и выдерживают в нем 20–40 мин. Затем отмечают уровень жидкости на горле. Это будет значение $V_ж$ в мл. Плотность рассчитывают по формуле (4.20).

Пробирку волюмометра типа *б* (см. рис. 86, *б*) перед определением плотности закрепляют вертикально в штативе, при этом капилляр будет направлен немного вверх. В пробирку наливают вспомогательную жидкость *2* так, чтобы часть ее дошла до отметки l_0. Затем осторожно вводят предварительно взвешенный сухой порошок исследуемого вещества *3*, при этом мениск жидкости в капилляре смещается до отметки l_1. Далее из пипетки приливают в пробирку точно известный объем вспомогательной жидкости, что приводит к перемещению мениска к отметке l_2. Объем твердого вещества будет равен:

$$V_ж = V_п(l_1 - l_0)/(l_2 - l_1), \quad (4.21)$$

где $V_п$ – объем жидкости, добавленной из пипетки; $V_ж$ – объем вытесненной жидкости, или объем твердого вещества.

При измерениях надо следить за равенством температур вспомогательной жидкости, пипетки и пробирки с капилляром и за отсутствием пузырьков воздуха.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Кивлис С.С. Техника измерения плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959.

Кивлис С.С. Плотномеры. М.: Энергия, 1980.

Физические методы оганической химии/Под ред. Вайсбергера. М.: Издатинлит, 1950. Т. 1.

Правдин П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. М.: Химия, 1978.

Глава 5

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЕЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Температура – физическая величина, характеризующая степень нагретости вещества или системы. Допускают применение двух температурных шкал: термодинамической шкалы Кельвина и стоградусной шкалы Цельсия. За абсолюный нуль термодинамической температуры принят 0 K. В температурной шкале

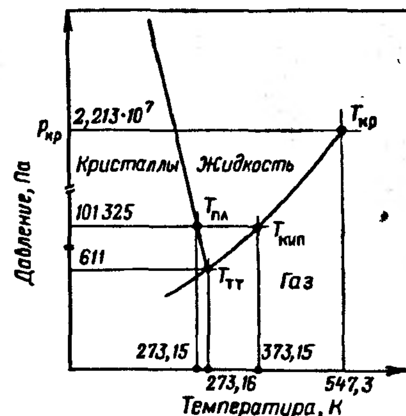


Рис. 87. Диаграмма состояния особо чистой воды:
($T_{тт}$ – тройная точка; $T_{кип}$ – температура кипения воды; $T_{пл}$ – температура плавления льда; $T_{кр}$ – критическая температура; $p_{кр}$ – критическое давление)

Цельсия температура плавления чистого льда принята равной 0 °C, а температура кипения чистой воды при давлении в 101325 Па (1 атм, 760 мм рт. ст.) принята равной 100 °C.

Размер кельвина и градуса Цельсия одинаков: изменение температуры на 1 K эквивалентно изменению температуры на 1 °C,

$$\Delta T \text{ K} = \Delta t \text{ °C}.$$

Однако нулевые точки этих шкал отличаются на 273,15 °C

$$0 \text{ K} = -273{,}15 \text{ °C},$$

поэтому

$$t = (T - 273{,}15) \text{ °C}.$$

Кельвин (Томсон) Уильям (1824–1907) – английский физик.

Цельсий Андре (1701–1744) – шведский астроном. Свой термометр изобрел в 1742 г.

В качестве реперной точки термодинамической шкалы температур выбрана температура тройной точки воды $T_{тт}$ (рис. 87). Ее можно легко экспериментально определить и воспроизвести в температурном интервале меньше миллиградуса. Координаты тройной точки: давление 611 Па, температура 273,160 K. Температура плавления льда (0 °C) ниже на 0,0100 °C температуры тройной точки воды и равна 273,150 K (см. рис. 87). Один кельвин в термодинамической шкале температур равен 1/273,160 термодинамической температуры тройной точки особо чистой воды.

Кроме этих двух шкал в зарубежной справочной и технической литературе встречаются еще шкалы Ранкина, Реомюра и Фаренгейта. Для перевода температур, выраженных по шкалам Ранкина (t_{Ra}), Реомюра (t_R) и Фаренгейта (t_F), в температуру по шкале Цельсия применяют соотношения:

$$t\,(\text{°C}) = 5/9 t_{Ra} - 273{,}15 = 5/4 t_R = 5/9(t_F - 32). \quad (5.1)$$

В шкале температур Фаренгейта за нуль температуры принята температура таяния смеси льда с NH_4Cl или NaCl, равная –32 F. В качестве второй точки была выбрана температура тела здорового человека, равная 96 F. По шкале Фаренгейта температура кипения воды при 1 атм, или 101325 Па, отвечает +212 F.

В шкале температур Реомюра за нуль температуры принята температура таяния льда, но точке кипения воды при 101325 Па = 1 атм присвоено значение 80 °R. Интервал между этими точками разбит на 80 частей, и 1/80 часть представляет собой градус Реомюра.

В шкале температур Ранкина за нуль температуры принят абсолютный нуль (0 К), а размер градуса Ранкина равен градусу Фаренгейта. Поэтому по шкале Ранкина температура таяния льда равна 491,67°Ra, а кипения воды 671,67°Ra.

Ранкин Уильям Джон (1820–1872) – шотландский физик.

Реомюр Рене Антуан Ферщо (1683–1757) – французский естествоиспытатель. В 1730 г. изобрел спиртовой термометр.

Фаренгейт Габриель Даниель (1686–1736) – голландский физик и стеклодув. Одним из первых стал изготовлять точные термометры.

Измерения температур производят при помощи жидкостных, газовых и паровых термометров, термопар, термисторов, пирометров различных типов, керамических пироскопов и кварцевых резонаторов (последние в книге не рассматриваются).

5.1. Ртутные термометры

Наиболее простым прибором для измерения температуры является жидкостной (ртутный, галлиевый, спиртовой) термометр. Ртутный термометр применяют для измерения температур от –30 до +630 °С, а в отдельных случаях и до 800 °С. Ртутный термометр состоит из почти цилиндрического резервуара, заполненного ртутью, и вакуумированной капиллярной трубки. Ртутные термометры бывают палочными (толстостенный капилляр, шкала снаружи) (рис. 88, *а*) и трубчатыми с вставной пластинкой (рис. 88,*б–д*), на которой нанесена температурная шкала.

Нижняя граница области применения ртутных термометров определяется температурой затвердевания ртути (–38,87 °С), а верхняя – температурой кипения ртути при давлении 0,1 МПа (1 атм) (+356,58 °С). Тем не менее возможно применение ртутных термометров и для измерения более высоких температур. В этом случае их готовят из кварцевого стекла (см. разд. 1.1), а капилляры заполняют азотом или аргоном под значительным давлением. В частности, для температур от 300 до 500 °С давление в капилляре составляет 1,5 МПа.

Ртутные термометры не обладают высокой точностью измерения температуры (предел точности 0,001 °С), но зато они удобны в обращении, а их стеклянная оболочка в достаточной мере термически и химически устойчива. Сравнительно большие размеры ртутного резервуара не позволяют применять жидкостные термометры для измерения температур малых объектов. Непригодны ртутные термометры и для дистанционного измерения температуры.

Палочные термометры (рис. 88, *а*) представляют собой толстостенные капиллярные трубки с внешним диаметром 5–8 мм, на внешней стороне которых вытравлены деления, закрашенные черной или красной краской. Такие термометры обладают до-

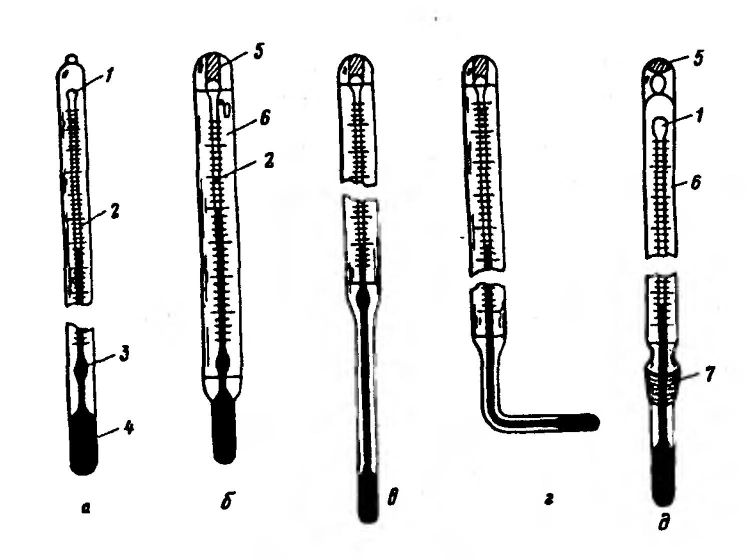


Рис. 88. Ртутные стеклянные термометры: палочный (*а*), с вставной пластинкой (*б – г*) и со шлифом (*д*):

1 – предохранительное расширение; *2* – капилляр; *3* – расширение капилляра; *4* – ртутный резервуар; *5* – пробка; *6* – вставная шкала; *7* – шлиф

статочной механической прочностью и виброустойчивостью. Палочные термометры применяют для измерения высоких температур. Эталонные термометры делают всегда палочными.

Недостатком этих термометров является то, что они имеют узкий капилляр, в котором движение ртути при медленном изменении температуры может прекратиться на некоторое время из-за капиллярного сопротивления. Чтобы устранить "мертвый ход" ртути, перед отсчетом следует слегка постучать по боку термометра пальцем или стеклянной палочкой с резиновым наконечником.

Термометры с пластинкой – трубчатые тонкостенные термометры с вложенной пластинкой *6* (см. рис. 88, *б*) из молочного стекла, на которой нанесены деления. Пластинка расположена сзади капилляра *2* и скреплена с ним. Недостаток таких термометров – возможность смещения пластинчатой шкалы относительно капилляра. Термометры с удлиненной ножкой с ртутным резервуаром (рис. 88, *в*) применяют для контроля в сосудах с узким горлом или имеющих значительную высоту.

Термометры с изогнутым капилляром (рис. 88, *г*) применяют для измерения температур объектов, имеющих только боковые отверстия. Термометры со шлифом (рис. 88, *д*) могут иметь ножку различной длины. Их используют в сосудах, имеющих пришлифованные горла или тубусы.

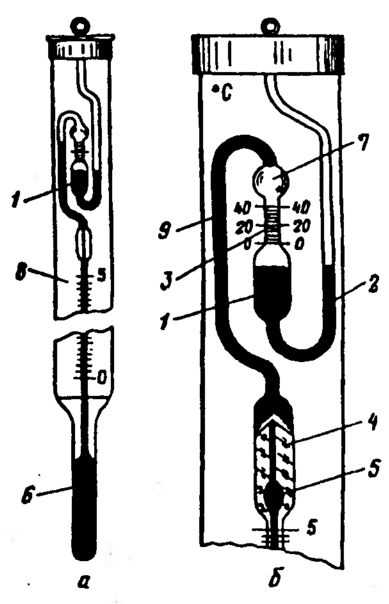


Рис. 89. Термометр Бекмана: общий вид (*а*) и верхняя часть (*б*):

1 – камера; *2, 9* – капилляры; *3* – вспомогательная шкала; *4* – разделительная капельница; *5, 7* – расширенные части капилляров; *6* – основной резервуар; *8* – основная шкала

Термометры Аншютца – укороченные термометры, рассчитанные на определенный узкий интервал температур, например 100–110, 260–270 °С. Ими измеряют температуры от –30 до +300 °С. Такие термометры имеют на капилляре расширение выше метки 0 °С, и рабочий интервал температур зависит от размеров этого дополнительного резервуара. Цена деления шкалы термометров Аншютца 0,5 °С. Применяют такие термометры для измерения температур в малогабаритных сосудах.

Аншютц Рихард (1852–1937) – немецкий профессор оганической химии Бонского университета.

Для точного измерения небольшой разности температур (не выше 5 °С) в температурном интервале от 20 до 150 °С применяют термометры Бекмана.

Термометры Бекмана, или метастатические термометры (рис. 89), имеют основную шкалу *8* длиной 25–30 см, поделенную всего на 1–5 градусов, с отметками между ними каждые 0,01 °С. В верхней части термометра расположена сифонообразная камера *1*, в которую переливают часть ртути из нижнего резервуара *6*, или наоборот. Чем выше интервал измеряемых температур, тем больше ртути должно быть перелито из нижнего резервуара *6* в верхнюю камеру *1*. Термометр помимо основной имеет еще вспомогательную шкалу *3* для предварительного определения нижнего предела измерения при переливании ртути из резервуара *6* в камеру *1*.

При настройке термометра на более низкие температуры, наоборот, часть ртути из верхней камеры переливают в основной резервуар. Для этого термометр переворачивают верхней частью вниз и, слегка постукивая пальцем, загоняют каплю ртути в расширение *7*. Затем переворачивают термометр и согревают рукой нижний ртутный резервуар *6* или опускают его в стакан с подогретой водой. Столбик ртути, поднимающийся из нижнего

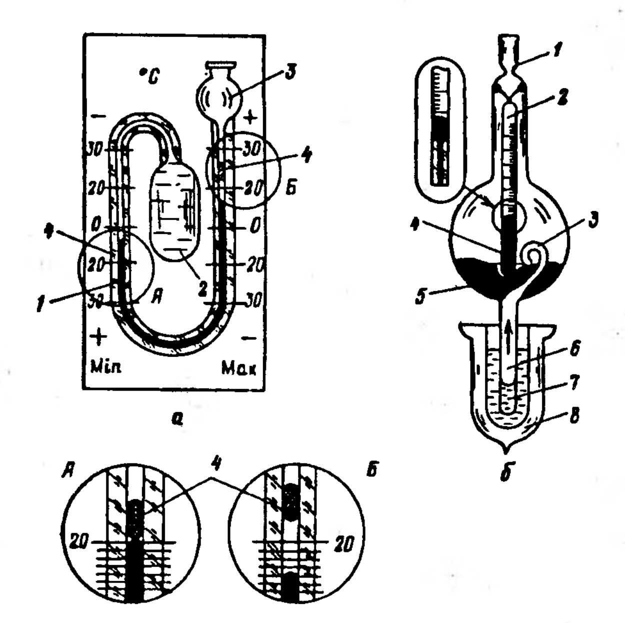


Рис. 90. Термометр Сикса (*а*) и ртутно-паровой термометр (*б*):

а: *1* – капилляр; *2* – баллончик; *3* – воронка; *4* – железный поплавок;

б: *1* – сужение; *2, 6* – трубки; *3* – спиральная трубка; *4* – капилляр; *5* – сосуд; *7* – жидкость; *8* – сосуд Дьюара

резервуара, должен соединиться с капелькой ртути, находящейся в расширении *7*. При охлаждении капелька ртути вместе со столбиком ртути уходит в капилляр *9*. Эту операцию несколько раз повторяют. Когда перетечет достаточное количество ртути, термометр следует взять за середину и путем осторожного постукивания об руку вызвать разрыв ртути в месте перехода капилляра *9* в расширение *7*. В случае же излишка ртути в основном резервуаре *6* термометр следует подогреть так, чтобы ртуть вошла в расширение *7*, и затем, постукивая об руку, вызвать отделение капелек ртути от общей массы.

Настроенный термометр нельзя класть на стол. Он должен быть укреплен вертикально за головку в штативе. Точность термометра Бекмана при измерении разности температур составляет 0,001 °С, если отсчет производить при помощи лупы или оптической трубы.

Бекман Эрнст Отто (1853–1923) – немецкий профессор химии. Свой термометр сконструировал в 1888 г. для определения молярной массы растворенных веществ криоскопическим методом.

Термометр Сикса. Его применяют для фиксирования достигнутых максимальных или минимальных значений температур (рис. 90, *а*). Он заполняется двумя жидкостями: нижняя часть

термометра заполнена ртутью *1*, а над ней в капилляре и резервуаре *2* находится бензол или этанол. В обоих плечах термометра на ртути плавают железные поплавки *4* в виде отрезков стальной проволоки длиной 5–10 мм и диаметром чуть меньше диаметра капилляра. Поплавки сдвигаются при подъеме ртути и остаются на месте при обратном ее движении. Максимальное и минимальное значение температуры за какой-то промежуток времени определяют по положению поплавков. В исходном положении на поверхность столбиков ртути поплавки устанавливают с помощью магнита.

Ртутно-паровые термометры (рис. 90, *б*) применяют для точного измерения низких температур. В таких термометрах сосуд *5* наполнен ртутью, которая через капилляр *4* может поступать в градуированную трубку *2*. В нижней части трубки *6*, соединенной с сосудом *5* узкой спиральной трубкой *3*, находится летучая жидкость *7*. Внутреннее пространство термометра заполнено только паром этой жидкости. Трубка *2* вакуумирована. В зависимости от температуры жидкости *7* давление ее пара меняется и ртуть в трубке *2* устанавливается на различных уровнях, по которым судят о температуре в сосуде *8*. Остальные части термометра могут иметь более высокую температуру, что не оказывает влияния на показания термометра.

При заполнении термометр устанавливают в горизонтальном положении и вводят в него такое количество ртути, чтобы высота ее в сосуде *5* была выше капилляра *4*, но не касалась бы спиральной трубки *3*. Затем прибор тщательно откачивают через трубку *1* и охлаждают нижнюю часть трубки *6*, содержащей соответствующую жидкость. После этого прибор запаивают в точке *1* и устанавливают вертикально. Жидкость вводят в трубку *6* через боковой отросток, который также запаивают (на рисунке не обозначен).

Термометр калибруют по давлению пара жидкости *7*. Диапазон измерений температуры лежит в пределах от +20 до –210 °С и зависит от рода жидкости (табл. 5). Термометр быстро реагирует на изменения температуры, и его показания не зависят от глубины погружения трубки *6* в измеряемую среду. Чувствительность термометра составляет 0,01 °С при изменении давления на 1 торр (133,322 Па).

Термометры с органическими жидкостями имеют значительную инерционность из-за небольшой теплопроводности термометрических жидкостей (табл. 6) и повышенной вязкости при низких температурах (по сравнению с вязкостью ртути). Поэтому перед снятием показаний необходима выдержка в одну-две минуты и легкое постукивание по термометру пальцем или деревянной палочкой. Так как органические жидкости смачивают

Таблица 5. **Вещества, используемые в ртутно-паровом термометре**

Вещество	Интервал измерения температур, °С	Вещество	Интервал измерения температур, °С
N_2	200–210	C_2H_6	112–140
O_2	193–205	CO_2	93–112
CH_4	175–188	C_3H_8	71–100
NO_2	159–175	C_4H_{10}	35–75
C_2H_4	122–150	C_5H_{12}	5–35

Примечание. В таблице указаны температуры ниже 0 °С.

Таблица 6. **Термометрические жидкости**

Жидкость	Формульный состав	Температура, °С		Пределы шкалы, °С
		плавления	кипения	
Изопентан (2-метилбутан)	$(CH_3)_2CHC_2H_5$	–160	+28	(–150)–(+20)
Керосин	C_9–C_{16}	–	–	(–20)–(+250)
Петролейный эфир	Фракция бензина	–140	+36	(–120)–(+25)
Ртутно-таллиевая амальгама	91,5% Hg/8,5% Tl	–60	–	(–59)–(+300)
Толуол	$C_6H_5CH_3$	–95	+111	(–90)–(+100)
Этанол	C_2H_5OH	–114	+78	(–110)–(+70)

поверхность капилляра, охлаждать такие термометры надо медленно, погружая сначала в измеряемую среду резервуар с термометрической жидкостью, а затем, через 3–4 с, остальную часть термометра. Иначе возможна значительная погрешность в измерении температуры. Хранят термометры с органическими жидкостями в вертикальном положении.

Термометры устанавливают в приборах и сосудах по возможности в непосредственном контакте жидкостного резервуара с измеряемой средой, чтобы не увеличивать запаздывание показаний термометра и размеры прибора и сосуда. Если термометр надо поместить во фтороводородную кислоту, в концентрированный водный раствор гидроксида щелочного металла или в автоклав (см. разд. 12.2), необходима защитная гильза, но следует позаботиться о том, чтобы зазор между резервуаром жидкости и внутренней поверхностью гильзы был как можно меньше (гильзу надевают на жидкостной резервуар). Для лучшей теплопередачи в гильзу добавляют несколько капель силиконового масла так, чтобы в него был погружен весь резервуар термометра.

Для сред, взаимодействующих со стеклом, гильзу выполняют из фторопласта-4 или полиэтилена, которые можно использовать до температур 250 °С и 110 °С соответственно.

Правила работы с термометрами и их проверка. Термометры – весьма чувствительный инструмент измерения температуры. При их использовании требуется известная осторожность и соблюдение правил, указанных в прилагаемых к термометрам паспортах.

Так, ртутные термометры обладают термической инертностью, они не сразу воспринимают температуру измеряемой среды. Если температура среды постоянна, то приходится выжидать некоторое время, чтобы вся ртуть в резервуаре термометра успела принять температуру окружающего пространства.

Нельзя нагревать термометры выше максимальной температуры, указанной на шкале. Это может привести к поломке капилляра или искажению показаний термометра.

Наиболее частое повреждение – разрыв ртутного столбика, который может произойти по ряду причин, но чаще всего из-за резкого охлаждения термометра, нагретого перед этим до высокой температуры. Такое повреждение удается исправить, если осторожно нагреть термометр до температуры, при которой столбики ртути соединяются. После этого термометр следует медленно охладить.

Большим недостатком стеклянных термометров является изменение показаний со временем из-за старения стекла, в результате которого происходит изменение объема ртутного резервуара и капилляра, приводящего к смещению нулевой отметки. Практически несмещаемую нулевую отметку имеют только термометры, изготовленные из кварцевого стекла.

Следует иметь в виду, что обычная гарантия на правильность показаний стеклянных термометров с поправками, указанными в паспортах, составляет около года. После этого срока термометры даже при правильном обращении с ними следует проверять по образцовому термометру и вводить к их показаниям соответствующие поправки.

Одной из наиболее важных поправок, которую надо вводить к показаниям даже новых термометров, является *поправка на выступающий столбик ртути*. Температура ртути в этом столбике t_2 (рис. 91, *а–в*) всегда отличается от температуры t_1 ртути в резервуаре термометра (показание термометра). Поправка, учитывающая эту разность температур, равна

$$\Delta t = \alpha l(t_1 - t_2), \quad (5.2)$$

где α – коэффициент расширения ртути в стекле, равный для палочных термометров 0,000168 и для термометров с вставной пластинкой 0,000158; l – длина выступающего столбика ртути в градусах данного термометра.

Определение значения l приведено для разных случаев измерения температуры на рис. 91.

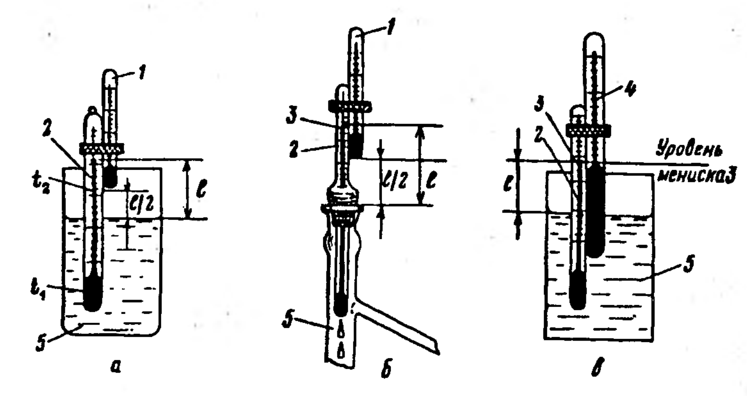


Рис. 91. К определению температуры выступающего столбика ртути:
1 – термометр Аншютца; *2* – выступающий столбик ртути; *3* – мениск; *4* – термометр; *5* – измеряемая среда; *l* – высота выступающего столбика ртути

Значение t_2 определяют, приложив конец термометра Аншютца *1* (см. рис. 91, *а*) к середине выступающего столбика ртути. Более точную поправку получают, применяя вспомогательный термометр *4* (рис. 91, *в*) с удлиненным ртутным резервуаром (5–20 см). Верхний конец резервуара должен находиться на уровне мениска *3* проверяемого термометра, а нижний конец – в измеряемой среде *5*.

Только при погружении термометра в измеряемую среду выше уровня ртути в капилляре показания его будут точными и поправку на выступающий столбик ртути вводить не понадобится.

Какие значения Δt может принять эта поправка, видно из следующего примера.

Термометр с линейкой помещен в алюминиевый блок до деления +20 °С, а показание термометра равно 220 °С. Температура стенки термометра на середине выступающего столбика ртути составляет 18 °С. Отсюда значение l = 220 – 20 = 200, а $t_1 - t_2$ = = 220 – 18 = 202, следовательно, поправка на выступающий столбик ртути составит: Δt = 0,000158×200×202 = 6,38 °С. Таким образом, температура алюминиевого блока равна 220 + 6,38 = = 226,38 °С.

Проверка термометра по истечении его гарантийного срока начинается с установления положения нулевой точки термометра. Для этого термометр погружают в ледяную кашицу, полученную из льда чистой воды. Лед мелко толкут в чистой фарфоровой ступке (см. разд. 2.8) и промывают чистой водой, охлажденной до 0 °С. Полученную кашицу помещают в стакан вместимостью 250 мл, который в свою очередь вставляют в стакан большего

размера, также наполненный льдом. Лучше ледяную кашицу помещать в сосуд Дьюара (см. рис. 33). Проверяемый термометр опускают в лед чуть выше нулевой отметки, при этом он не должен касаться стенок и дна сосуда. Чтобы уточнить положение мениска ртути, термометр несколько приподнимают над уровнем кашицы и затем снова опускают.

Если в течение нескольких минут показание термометра не изменяется, его записывают, а разность между ним и нулем используют в качестве поправки. Например, термометр, погруженный в ледяную кашицу, показал значение температуры равное +0,5 °C, следовательно, все показания этого термометра при проведении измерений следует уменьшать на 0,5 °C.

Затем производят калибровку термометра по точке кипения чистой воды при помощи прибора с насадкой Кальбаума 7 (рис. 92, *а*) или простого эбулиометра (рис. 92, *б*). В том и другом приборе пар не возвращается в колбу *4*, в которой кипит особо чистая вода. Во избежание влияния капель перегретой воды и теплового излучения на показания проверяемого термометра *1*, его помещают в трубку *2*, омываемую со всех сторон паром. В эбулиометре для предотвращения попадания капельно-жидкой фазы на ртутный баллон термометра на пути потока пара помещают стеклянную вату *3* или короткие обрезки стеклянных трубочек. Для равномерного кипения воды на нагревателе *6* в колбу *4* следует всегда класть капилляры *5*, запаянные с одного конца, или кусочки пористого фарфора. Термометр погружают в трубку *2* выше деления 100 °C.

После того как вода закипит, термометр выдерживают в приборе до тех пор, пока мениск ртути не установится на постоянном уровне.

Температура кипения воды зависит от атмосферного давления и только при давлении 101325 Па (760 торр) она считается равной 100,000 °C. Поэтому температуру кипения воды, показанную проверяемым термометром, сравнивают с табличным значением температуры кипения воды при атмосферном давлении, показанном барометром (см. разд. 10.4) в момент измерения температуры. Разность табличного и измеренного значений и будет являться поправкой к показаниям данного термометра.

Например, показание термометра при давлении 97324 Па (730 торр) было равно 98,60 °C. Из справочника установлено, что при этом давлении температура кипения воды должна быть равна 98,88 °C. Следовательно, погрешность в показаниях термометра составляет 98,88 – 98,60 = 0,28 °C. Эту поправку и следует прибавлять к показаниям термометра при его использовании.

Проверять показания термометра можно и по эталонному термометру, помещая оба термометра рядом либо в воду (до

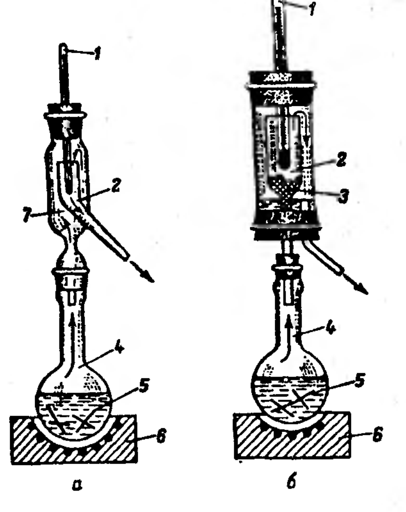


Рис. 92. **Приборы для проверки термометров по температуре кипения воды: с насадкой Кальбаума (*а*) и эбулиометр (*б*)**

100 °C), либо в парафиновое масло (до 250 °C). Ртутные резервуары обоих термометров должны соприкасаться друг с другом. Воду или парафиновое масло перемешивают при медленном повышении температуры: одно малое деление шкалы термометров в минуту. Показания термометров снимают с помощью лупы или зрительной трубы. Перед этим термометры слегка постукивают деревянной палочкой. Чтобы не делать поправку на выступающий столбик ртути, оба термометра погружают в жидкость на одно и то же число градусов.

Кальбаум Георг Вильгельм Август (1853–1905) – немецкий физик и химик, конструктор многих лабораторных приборов.

5.2. Газовые тензиметрические термометры

Газовый тензиметрический термометр (тензиметрия – от лат. tendere – напрягать + греч. metrēō – мерю) представляет собой сосуд *1* (рис. 93) с постоянной массой газа, термические свойства которого хорошо известны.

Состояние газа при нагревании изменяется в соответствии с уравнениями Менделеева – Клапейрона для идеального газа

$$pV = nRT$$

или реального газа

$$pV = nRT\{1 + [nB(T)/V]\},$$

если учитывать только второй вириальный коэффициент $B(T)$, зависящий от температуры.

Из уравнений следует, что при заданной температуре газ под определенным давлением занимает вполне определенный объем. Изменение температуры влечет за собой изменение давления или объема. По этим изменениям и определяют температуру. В лабораторной практике обычно используют газовые термометры постоянного объема и постоянного давления.

Газовые термометры постоянного объема. Действие его основано на соотношении

$$T = T_0(p/p_0) \text{ при } V = \text{const}.$$

Давление, под которым газ в резервуаре *1* (рис. 93, *а*, *б*) находится в состояниях с T_0 и T, измеряют ртутным манометром

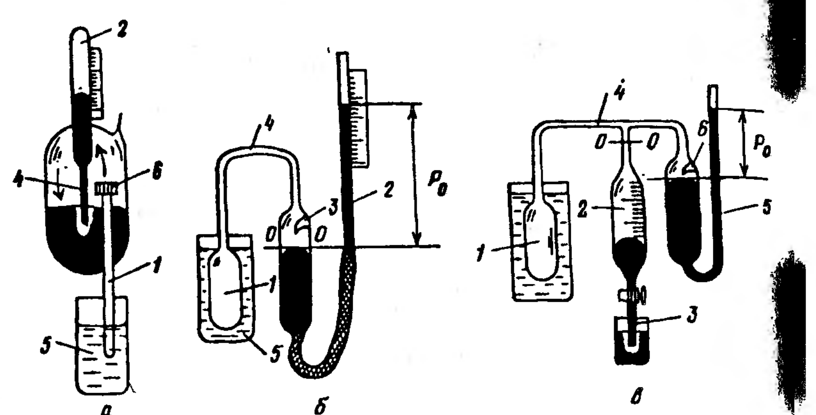


Рис. 93. Газовые термометры постоянного объема (*а, б*) и постоянного давления (*в*)

2, причем ртутный столб одновременно используют и для поддержания постоянного объема. Значения T исследумой среды 5 измеряют по высоте подъема столбика ртути в манометре, прокалиброванного в градусах Цельсия или Кельвина, от исходного давления p_0 (рис. 93, *б*).

На рис. 93, *а* приведена схема укороченного газового термометра, рекомендуемого для измерения низких температур в интервалах, указанных в табл. 7. Нижний конец манометрической трубки *2* заканчивается капилляром *4* длиной 10–15 мм и диаметром 0,5 мм, а длина всей манометрической трубки *2* составляет 200 мм. Термометру можно придавать любое положение, не опасаясь проникновения газа в манометр. Газовый резервуар - кварцевая трубка *1* небольшого диаметра. Сверху она закрыта приваренной пористой стеклянной пластинкой *6*, непроницаемой для ртути. В связи с тем, что объем резервуара *1* мал по сравнению с объемом камеры с ртутью, изменением объема пренебрегают и считают его постоянным. Резервуар *1* термометра заполняют в зависимости от интервала измеряемых температур одним из газов, указанных в табл. 7. Для наполнения газовых термометров применяют прежде всего те вещества, которые легко получить в чистом состоянии.

В газовом термометре, показанном на рис. 93, *б*, перед замером температуры по шкале манометра *2* его трубку поднимают на такую высоту, чтобы выпуклый мениск столбика ртути в левом колене коснулся острого конца указателя *3* – изогнутого стеклянного конуса, вплавленного в трубку манометра. Этот указатель фиксирует постоянство объема. Кварцевый резервуар *1* соединен с ртутным манометром *2* капилляром *4*.

Таблица 7. **Вещества, применяемые для заполнения газовых термометров**

Вещество	Состав	Температура кипения, °С	Область измерения, °С
н-Бутан	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	–0,5	(-35)-(-73)
Пропан	$CH_3(CH_2)CH_3$	-42,1	(-71)-(-100)
Этан	C_2H_6	-88,6	(-112)-(-140)
Этилен	C_2H_4	–103,7	(-122)-(-150)
Монооксид азота	NO	–151,6	(-159)-(-175)
Метан	CH_4	–161,6	(-175)-(-188)
Кислород	O_2	–192,98	(-193)-(-205)
Азот	N_2	–195,8	(-205)-(-215)

Газовые термометры постоянного давления (рис. 93, *в*) при начальной температуре T_0 имеют объем газа V_0. Если резервуар *1* термометра довести до измеряемой температуры $T (T > T_0)$ при постоянном давлении p_0, то объем газа увеличится до V. Расширение газа приведет к вытеснению части ртути из бюретки *2* через открытый кран в стаканчик *3*. После прекращения повышения температуры в резервуаре *1* объемом V_0 будет находиться n_0 моль газа, а в бюретке объемом $V_б$ будет n_T моль газа:

$$n_0 = p_0V_0/RT; \; n_T = p_0V_б/RT_0, \tag{5.3}$$

так как полное количество вещества газа В($n_В$) осталось постоянным,

$$n_В = n_0 + n_T.$$

Если газ в бюретке *2* имеет исходную температуру T_0 – температуру бюретки, то следовательно

$$p_0V_0/RT + p_0V_б/RT_0 = p_0V_0/RT_0. \tag{5.4}$$

Отсюда измеряемая температура T равна

$$T = T_0V_0/(V_0 - V_б). \tag{5.5}$$

Отметки 0–0 означают начальное положение мениска ртути перед измерением температуры.

Объем газа в бюретке определяют либо взвешиванием стаканчика *3*, в который была вытеснена часть ртути при постоянном давлении p_0, либо по делениям откалиброванной бюретки *2*.

Точность определения температуры газовым термометром зависит прежде всего от правильной оценки поправки на вредный объем (объем капиллярной трубки *4*, изменение объема резервуара *1* из-за расширения или сжатия материала его стенок, диффузия газа через стенки резервуара, его адсорбция на этих стенках и стенках капиллярной трубки). Другой поправкой является поправка на отклонение газа от идеального состояния.

В обычных условиях 1 °С отвечает изменению давления в 4 торр (533,3 Па). Следовательно, увеличение температуры на 0,01 °С можно заметить, если газовый термометр позволяет обнаружить увеличение давления на 0,04 торр (5,33 Па).

5.3. Паровые и жидкостные манометрические термометры

Паровой манометрический термометр состоит из металлического баллончика *2* (рис. 94, *а*), заполненного легко кипящей жидкостью всего на 60%. Диаметр баллончика для измерения температур до 300 °С равен 17–18 мм, а длина капилллярной трубки *4* составляет 100–1000 мм. Внутренний ее диаметр не превышает 0,1–0,4 мм при внешнем диаметре 2–7 мм. Капиллярная трубка требует очень аккуратного обращения. Для защиты ее от коррозии на нее наносят резиновое либо полиэтиленовое покрытие.

Давление пара *3* жидкости экспоненциально возрастает с повышением температуры среды *1* и не зависит от количества жидкости в баллончике. Изменение давления воспринимает упругий элемент *5* термометра, который приводит в движение стрелку *6*, показывающую по шкале *7* температуру измеряемой среды. Фирмы выпускают паровые манометрические термометры с пропаном (от –40 до +40 °С), диэтиловым эфиром (от +40 до 160 °С), диоксидом серы (от 0 до 160 °С), этанолом (от 85 до 245 °С), ксилолом (от 150 до 360 °С).

У жидкостных манометрических термометров баллончик *2* и капилляр *4* (рис. 94, *б*), а также упругий элемент *5* полностью заполнены жидкостью. При повышении температуры среды *1* объем, занимаемый жидкостью, увеличивается соответственно разности теплового расширения жидкости и баллончика. Увеличение объема раскручивает упругий элемент *5*, представляющий собой трубку Бурдона (см. разд. 10.4), которая связана с механизмом движения стрелки *6* по шкале *7*, откалиброванной в градусах Цельсия.

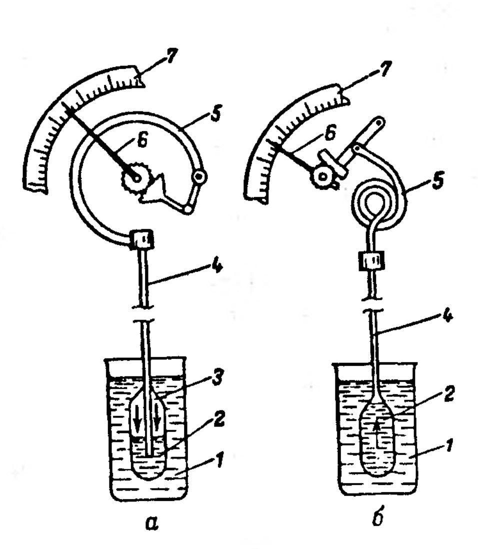


Рис. 94. Паровой (*а*) и жидкостный (*б*) манометрические термометры

В качестве жидкости в таких термометрах применяют ртуть и вещества, приведенные в табл. 6. Размеры баллончика и капиллярной трубки такие же, как и у паровых манометрических термометров.

Манометрические термометры имеют практически линейную шкалу температур.

Бурдон Евгений (1808–1884) – французский механик, ввел в практику пружинный манометр и металлический барометр.

5.4. Термометры сопротивления

Термометры сопротивления являются наиболее точными датчиками для измерения температур в довольно большом температурном интервале. Точность измерения температуры в области от 0 до 400 °С может достигать 0,00001 °С. Термометр сопротивления и прибор для измерения сопротивления могут находиться на нужном расстоянии друг от друга.

Известно, что сопротивление проводника R (Ом) определяется из уравнения

$$R = \rho l/S, \tag{5.6}$$

где l – длина проводника, см; S – поперечное сечение проводника, см^2; ρ – удельное сопротивление, Ом·см.

Удельное сопротивление в области температур 0–100 °С линейно зависит от температуры:

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha t), \tag{5.7}$$

где ρ_0 – удельное сопротивление при 0 °С; t – температура, °С; α – температурный коэффициент сопротивления.

В указанном интервале температур для платины и меди значение α равно соответственно $0{,}38 \cdot 10^{-2}$ и $0{,}43 \cdot 10^{-2}$ (°С)$^{-1}$.

С увеличением температуры электрическое сопротивление металлов непрерывно и монотонно увеличивается и для области температур от –180 до +630 °С эта зависимость достаточно точно определяется уравнением типа

$$R_t = R_0(1 + at + bt^2), \tag{5.8}$$

где R_t – измеряемое сопротивление; t – измеряемая температура; R_0, a и b – постоянные для данного термометра сопротивления, значения которых находят при градуировке термометра по четырем реперным точкам (см. ниже табл. 13), выбранным для данного интервала температур.

Решение полученных уравнений и определение температуры по значению R_t проводят по специальным программам с применением компьютера.

Для точных измерений температуры в интервале от –180 до +630 °С применяют только платиновые термометры сопротивления, изготовленные из платиновой проволоки диаметром от 0,04 до 0,5 мм. Из платиновой проволоки диаметром 0,5–0,6 мм выпускают термометры сопротивления для измерения температур от +630 до +1060 °С погрешностью измерения ±0,1 °С.

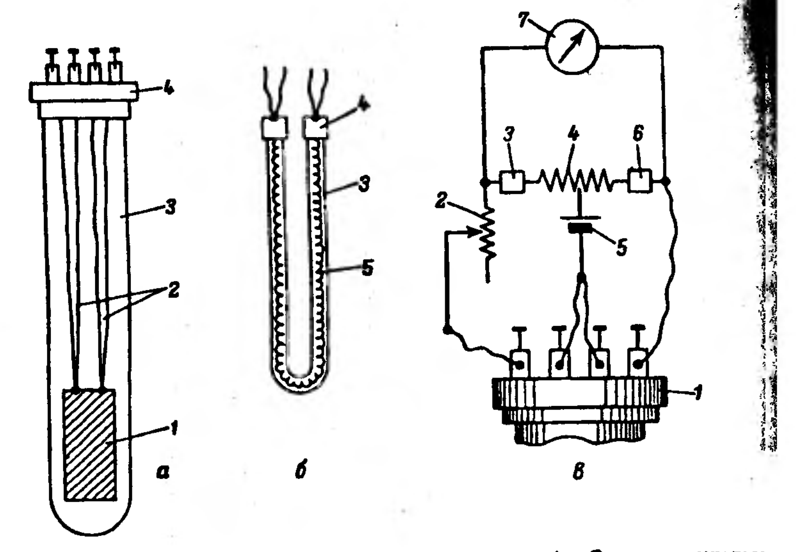


Рис. 95. Схемы платинового термометра сопротивления (*а, б*) и измерительного прибора (*в*):

в: *1* – головка с контактами; *2, 4* – магазин сопротивления; *3, 6* – постоянные сопротивления; *5* – источник постоянного тока; *7* – стрелочный или зеркальный гальванометр

Измерения температур в интервале от –50 до +180 °С проводят также с использованием медных термометров сопротивления. Выпускаются термометры сопротивления, изготовленные и из других металлов и их сплавов.

На рис. 95, *а, б* приведены схемы платиновых термометров сопротивления. Платиновую проволоку наматывают на термостойкий диэлектрический каркас *1* (кварц, слюда и т.п.) или свивают в тонкую спираль *5*, расположенную в кварцевой трубке *3*. Каркас с расположенной на нем платиновой проволокой помещают в защитную трубку из кварцевого стекла *3* или из стекла марки "пирекс" (см. разд. 1.1) диаметром 4–8 мм. К каждому концу платиновой проволоки подводят два провода *2*, чем устраняют сопротивление токоподводящих проводов, зависящее от внешней температуры. Нити подводящих проводов помещают в гибкую теплоизоляционную трубку. Подводящие провода соединяют платиновый термочувствительный элемент с головкой термометра *4*, герметично связанной с защитной оболочкой. Защитную оболочку погружают на 2/3 или 3/4 длины в ту среду, температуру которой предстоит измерить, а клеммы головки присоединяют к прибору (рис. 95, *в*), измеряющему сопротивление проволоки и переводящему значения сопротивления в соответствующую температуру.

Для измерения сопротивления применяют чаще всего два метода: метод моста (см. рис. 95, *в*), и метод компенсации (потенциометрический метод). Наиболее универсальным и точным методом измерения сопротивления является метод моста. Конструкции измерительных приборов на основе этого метода могут быть самыми различными. Их описание приведено в специальной литературе.

5.5. Термисторы

Термистор – это полупроводниковое термочувствительное сопротивление. При повышении температуры сопротивление термистора резко уменьшается, а следовательно, увеличивается его электропроводность. Устройство некоторых термисторов приведено на рис. 96. Различают стержневые формы термисторов (рис. 96, *а, б*), сферические *1* и дисковые *2* (рис. 96, *в*).

Основное достоинство термисторов – большой температурный коэффициент сопротивления, равный 3–4% на градус (у платины и меди около 0,4% на градус). Малые габариты термисторов обеспечивают их небольшую тепловую инерционность, что важно при измерении сравнительно быстро меняющихся температур.

Термисторы могут быть изготовлены очень небольших размеров для измерения температур в миниатюрных приборах и в малодоступных местах. Обычное сопротивление термисторов, применяемых для измерения температур, составляет от 1 до 5 кОм. При таком значительном сопротивлении результаты измерений не зависят от длины соединительных проводов. Температурный диапазон применения термисторов составляет от –50 до +180 °С. Выпускают термисторы, работающие и до 450 °С. Измерительные схемы с использованием термисторов принципиально не отличаются от схем с проволочными термометрами сопротивления (см. разд. 5.4). Следует учитывать только, что сопротивление термисторов с ростом температуры падает не линейно, а экспоненциально.

Основным параметром термистора является его вольтамперная характеристика (рис. 96, *г*). У небольших термисторов, имеющих малую тепловую инерцию, кривая $U = f(I)$ имеет хорошо выраженный максимум, за которым следует падение напряжения с увеличением силы тока. При повышении температуры сопротивление термистора падает, а ток, проходящий через него, растет, что приводит к увеличению выделения энергии в форме теплоты в самом термисторе. При некоторой температуре ток в измерительной схеме может возрасти настолько, что теплота, выделяемая в термисторе, не будет успевать отводиться,

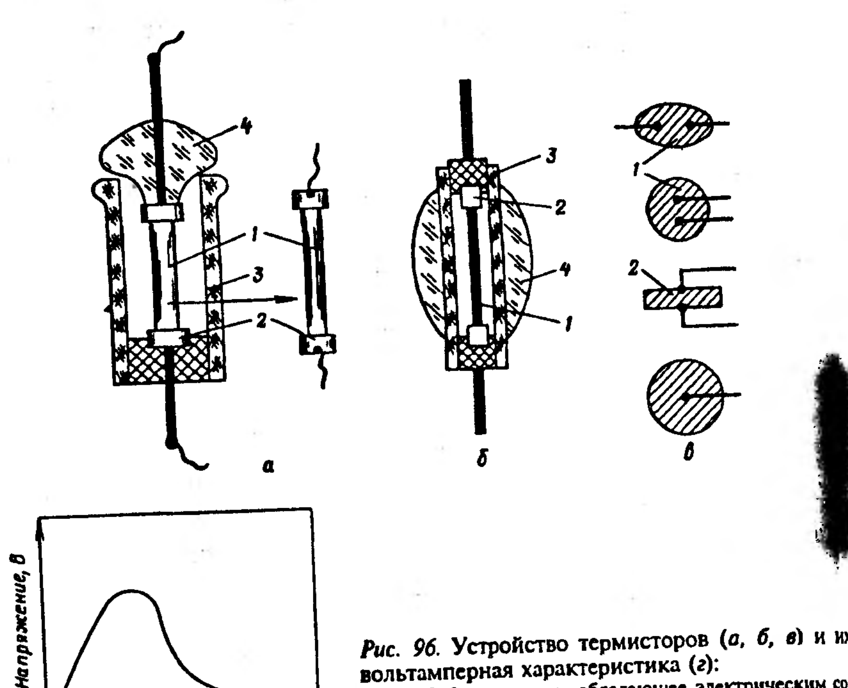


Рис. 96. Устройство термисторов (*а, б, в*) и их вольтамперная характеристика (*г*):

а, б: *1* – вещество, обладающее электрическим сопротивлением; *2* – колпачки; *3* – защитный металлический чехол; *4* – стеклянный изолятор

а это приведет к дальнейшему разогреву и возрастанию тока, а следовательно, и увеличению погрешностей в измерении температуры. Поэтому каждый термистор имеет верхний температурный предел применимости. Для выбора рабочего режима термистора снимают его вольтамперную характеристику. В соответствии с полученной характеристикой подбирают параметры измерительной схемы, которые отвечают левому участку кривой до точки максимума. При замене термистора прибор снова калибруют.

Другим недостатком термисторов является систематическое изменение сопротивления со временем и связанная с этим невысокая воспроизводимость показаний. При 100 °С показания термисторов воспроизводятся в интервале ±0,01 °С. Наибольшей стабильностью показаний термисторы обладают в интервале температур от –60 до +100 °С. Когда термистор помещают в герметичный защитный чехол, стабильность их показаний возрастает, но при этом увеличивается их инерционность. При длительном пользовании термистором измеряемая температура

даже с точностью до 1 °С может воспроизводиться лишь при условии периодически повторяемой калибровки.

В качестве полупроводниковых датчиков температуры могут быть использованы также полупроводниковые диоды и транзисторы. При постоянном значении тока, протекающего в прямом направлении через переход транзистора, изменение напряжения на переходе практически линейно меняется с температурой. Датчиками могут быть как германиевые, так и кремниевые транзисторы.

5.6. Термопары

Термопара (термоэлектрическая пара, термоэлемент) – это датчик температуры, состоящий из двух сваренных (спаянных) разнородных по составу проводников тока, называемых термоэлектродами. Их спай, называемый главным, помещают в среду измеряемой температуры. Два другие конца соединяют с проводами, идущими к измерительным приборам. Места соединения с проводами образуют побочные спаи термопары.

Пусть проводник M_1 (металлическая проволока) припаян своими концами к двум отрезкам другого проводника M_2, присоединенного к гальванометру *V* (рис. 97, *а*). Если оба спая находятся при одной и той же температуре ($t_1 = t_2$), то никакой разности потенциалов не возникает. Когда же спаи находятся при различных температурах ($t_1 \neq t_2$), гальванометр *V* покажет наличие тока в цепи и определенное напряжение на концах проводников M_2. Это напряжение иногда называют *термоэлектрической силой* (аббревиатура т.э.с.). Ее значение зависит от природы контактирующих металлов и разницы температур t_1 и t_2.

Возникновение тока в рассмотренной системе было открыто в 1821 г. Зеебеком и получило название эффекта Зеебека.

Зеебек Томас Иоганн (1770–1831) – немецкий физик и химик.

Градиент температур создает в проводнике градиент концентраций носителей заряда (электронов), отчего возникают два диффузионных потока носителей заряда вдоль и против градиента температур, создающих избыток отрицательных зарядов на одном конце проводника M_2, а на другом – положительных. Напряжение, определяемое гальванометром *V*, зависит от различия подвижностей “горячих” и “холодных” электронов.

Схема установки для измерения температуры в сосуде *9* при помощи термопары включает термопару *1–2* (рис. 97, *б*) со спаем *3*, компенсационные провода *4*, побочные спаи *5* которых помещены в сосуд Дьюара *6* с тающим льдом, соединительные провода *7* и измерительный прибор *8*.

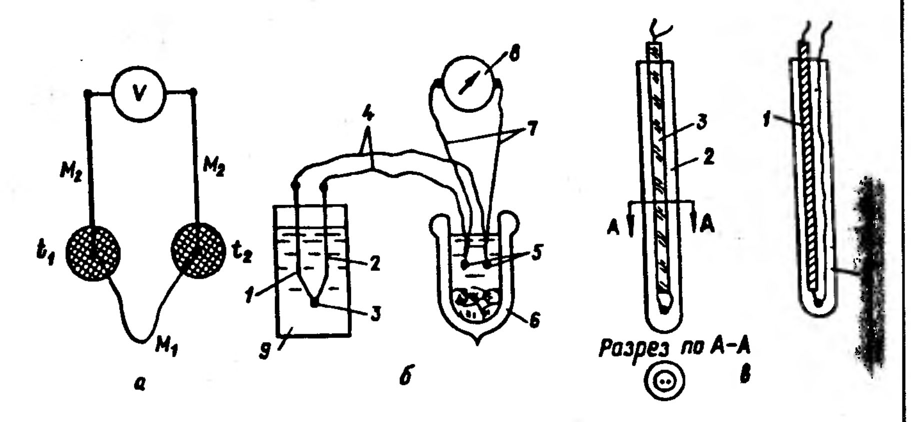


Рис. 97. Схемы действия термопары (*а*) и измерения температуры с ее помощью (*б*) и способы защиты проволок термопар (*в*)

Термопары служат преимущественно для измерения температур в интервале 300–1500 °С. Если требуется измерить температуру выше 600 °С с большой точностью, то термопары почти незаменимы. Применяют термопары и для измерения очень низких температур.

Соединение термоэлектропроводов *1* и *2* осуществляют либо спайкой, либо сваркой в восстановительной атмосфере или под слоем расплавленной буры $Na_2(B_4O_7)\cdot 10H_2O$ в восстановительном пламени паяльной горелки. Диаметр термоэлектропроводов не выходит за пределы 0,05–0,8 мм. Перед изготовлением термопары проволоку обязательно отжигают для снятия разнообразных натяжений. Отжиг проводят в муфельных печах (см. разд. 6.6) 10–15 мин при 700–900 °С в инертной атмосфере. Проволоку для высокотемпературных термопар отжигают при температурах, близких к температурам применения. В частности, платиновую проволоку отжигают накаливанием ее током 1 ч до 1450 °С. После отжига проволоку проверяют на однородность. Оба ее конца присоединяют проводниками к милливольтметру, а места соединений проводников и проволоки погружают в тающий лед. Затем отдельные участки проволоки между ее концами нагревают. Отсутствие т.э.с. свидетельствует о достаточной однородности проволоки. Следует заметить, что неоднородность в термоэлектродах делает невозможным измерение высоких температур с точностью большей чем 0,1–0,2 °С.

Сваренные или спаянные проволоки необходимо тщательно защищать от возможных загрязнений и любого механического воздействия (надлом, скручивание, изгиб и т.п.) и от контакта как друг с другом, так и с другими проводниками. Поэтому рекомендуют один из проводников помещать в тонкую трубочку *1* (рис. 97, *в*) из кварцевого стекла (до 1000 °С), фарфора или корунда (до 1500 °С) и оксида магния (до 2000 °С). Еще лучше использовать трубочки *3* с двумя каналами; они предпочтительнее.

Если измеряемая среда не агрессивна по отношению к металлам термопары, термопару вводят в нагретое пространство незащищенной, в противном случае термопару помещают в кварцевую пробирку *2*.

Компенсирующие провода – это провода *4* (см. рис. 97, *б*), связывающие термопару *1–2* (через холодный спай) с проводниками *7*, идущими к гальванометру. Спаи проводников и компенсационных проводов *5* погружают в сосуд Дьюара с ледяной кашицей. Компенсационные провода позволяют удалить от нагреваемого спая термопары холодный спай на нужное расстояние. Компенсационные провода изготавливают из металлов или сплавов, имеющих одинаковые т.э.с. с проводниками термопар. Например, для хромель-копелевой термопары применяют провода, изготовленные один из сплава хромель, а другой из сплава копель. Для Pt-(Pt, Rh) термопары берут один провод медный, а другой из сплава меди (99,4%) и никеля (0,6%). Диаметр проводов в большинстве случаев не превышает 1,0–1,5 мм.

Термопара Ле Шателье состоит из чистой платины и сплава, содержащего 90% Pt и 10% Rh. Такую термопару применяют как эталонную для точных измерений температур: при 1000 °С (погрешность составляет ±0,2 °С с хорошей воспроизводимостью). Обе проволоки термопары следует тщательно защищать от попадания на их поверхность соединений железа, от соприкосновения с газами, содержащими соединения углерода и серы. Термоэлектроды не должны быть в контакте с парами фосфора, мышьяка, сурьмы и селена (см. разд. 1.4). Все эти вещества быстро диффундируют в нагретый металл и изменяют значение т.э.с. термопары. Рекомендуемый температурный интервал применения термопары Ле Шателье 250–1300 °С. Нагревать термопару долго выше 1000 °С и кратковременно выше 1500 °С недопустимо, так как платина становится хрупкой из-за ее рекристаллизации. В табл. 8 приведены значения т.э.с., отвечающие температурам горячего спая, если холодный спай находится при 0 °С.

Для измерения температур ниже 0 °С термопара Ле Шателье неприменима: т.э.с. изменяется немонотонно и при –142 °С наблюдается минимум функции т.э.с. = $f(T)$.

Ле Шателье Анри Луи (1850–1936) – французский физико-химик и металловед, автор закона смещения химического равновесия (1884 г.) и изобретатель термоэлектрического пирометра.

Таблица 8. **Значения т.э.с. термопары Ле Шателье**

Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ
0	0	550	4,715	950	8,992
100	0,645	600	5,237	1000	9,585
200	1,440	650	5,734	1100	10,754
300	2,323	700	6,274	1200	11,947
350	2,777	750	6,786	1300	13,155
400	3,260	800	7,345	1400	14,368
450	3,730	850	7,872	1500	15,576
500	4,234	900	8,448		

Таблица 9. **Значения т.э.с. хромель-алюмелевой термопары**

Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ
–200	–5,75	300	12,207	700	29,128
–100	–3,49	350	14,300	750	31,24
–50	–1,86	400	16,395	800	33,277
0,0	0,0	450	18,51	850	35,36
+100	+4,095	500	20,640	900	37,325
+150	+6,13	550	22,78	950	39,36
200	8,137	600	24,902	1000	41,269
250	10,15	650	27,04	1100	45,108

Хромель-алюмелевую термопару применяют при измерении температур от –100 до +1300 °С, а при длительном использовании – только до 900 °С. Хромель – сплав, содержащий 89% Ni, 9–10% Cr, 1% Co, 0,3% Fe и до 0,2% углерода. Алюмель – сплав состава: 94% Ni, 1,8–2,5% Al, 0,85–2,0% Si, 1,8–2,2% Mn и 0,6–1,0% Co. Зависимость т.э.с. такой термопары от измеряемой температуры приведена в табл. 9 (холодный спай термопары имеет температуру 0 °С). Зависимость т.э.с. = $f(T)$ близка к линейной.

Медь-константановую термопару применяют при измерении температур от –200 до +400 °С. Константан – сплав на основе меди, содержащий 39–41% Ni и 1–2% Mn. Значения т.э.с. для этой термопары приведены в табл. 10 (холодный спай термопары имеет 0 °С).

Медь-константановая термопара относится к числу наиболее чувствительных к воздействию температур термоэлементов. Нагревать ее выше 350 °С в атмосфере воздуха не рекомендуется из-за интенсивного окисления меди. Термопару следует помещать либо в инертную, либо в восстановительную атмосферу. Знаки плюс и минус у значений т.э.с. свидетельствуют о перемене направления движения носителей заряда в термопаре с переходом от температур ниже 0 °С к более высоким. С переменой знаков у т.э.с. происходит и изменение в отклонении стрелки гальванометра от одного направления к другому.

Таблица 10. **Значения т.э.с. медь-константановой термопары**

Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ
–200	–5,540	–30	–1,114	+150	6,70
–150	–4,602	–20	–0,757	200	9,286
–100	–3,349	–10	–0,381	250	12,010
–70	–2,456	0,0	0,00	300	14,864
–50	–1,807	+100	+4,277	350	17,815
				400	20,874

Таблица 11. **Значения т.э.с. для железо-константановой термопары**

Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ	Температура, °С	Т.э.с., мВ
–200	–7,890	+200	10,777	500	27,388
–150	–6,80	250	13,79	550	30,39
–100	–4,632	300	16,325	600	33,096
–50	–2,52	350	19,32	700	39,130
0,00	0,00	400	21,846	800	45,498
+100	+5,268	450	24,82	900	51,875

Железо-константановую термопару применяют для измерения температур от –200 до +700 °С и кратковременно до 1000 °С. Выше 700 °С такие примеси железа, как углерод, кремний, марганец и некоторые другие, начинают оказывать существенное влияние на воспроизводимость т.э.с. В частности, примесь углерода в железе, находящаяся в виде перлита (твердого раствора) и цементита Fe_3C, при 720–740 °С испытывает фазовый переход. Обратное превращение образовавшейся новой фазы в перлит наблюдается при 680–700 °С, поэтому значения т.э.с. при нагревании и охлаждении не совпадают.

К достоинствам железо-константановых термопар следует отнести устойчивость железа и константана к воздействию до 600 °С окислительной атмосферы, лишенной влаги, и сравнительно высокое значение т.э.с. Чувствительность термопары с изменением температуры практически остается постоянной, составляя 50 мкВ/°С. В табл. 11 приведены значения функции т.э.с. = $f(T)$, когда холодный спай термопары имеет 0 °С.

Хромель-копелевую термопару применяют для продолжительного измерения температуры до 600 °С и кратковременного – до 800 °С. Копель – сплав на основе меди, содержащий 42–44% Ni и 0,1–1,0% Mn. Сплав термически устойчив к химическому воздействию воздуха до 600 °С. Изменение т.э.с., отнесенное к одному градусу у этой термопары, намного больше, чем у других термопар.

Высокотемпературные термопары изготавливают из металлов, имеющих температуры плавления выше 2500 °С. Их применяют для измерения температур выше 1500 °С. Например, рений-

Таблица 12. **Значения т.э.с. для термопары W, Re3 – W, Re25**

Температура, °C	Т.э.с., мВ	Температура, °C	Т.э.с., мВ	Температура, °C	Т.э.с., мВ
100	1,145	1100	20,211	2000	35,708
200	2,602	1200	22,157	2100	37,065
300	4,290	1300	24,030	2200	38,299
400	6,128	1400	25,876	2300	39,361
500	8,097	1500	27,668	2400	40,222
600	10,089	1600	29,408	2500	40,978
700	12,121	1700	31,088	2600	41,465
800	14,172	1800	32,703	2700	41,788
900	16,206	1900	34,243	2800	41,992
1000	18,227				

вольфрамовая термопара рекомендуется для измерения температур до 2800 °C. В табл. 12 приведены значения т.э.с. для этой термопары.

Термопары с содержанием рения до 25% изготовить легче, чем термопары из чистого вольфрама. Этот сплав менее склонен, чем вольфрам, к разрушению после нагрузки при высокой температуре в атмосфере водорода или после сварки. Вольфрамовый сплав с 25% Re применяют в качестве отрицательного термоэлектрода. Положительным термоэлектродом служит сплав вольфрама с 3% Re.

Термопара W, Re3 – W, Re25 устойчива в нейтральной и слабо восстановительной атмосфере. В окислительной атмосфере, в присутствии углеводородных газов, термопара разрушается из-за образования оксидов или карбидов вольфрама. Т.э.с. термопары хорошо воспроизводится.

Термопару из вольфрама и сплава, содержащего 75% W и 25% Mo, можно использовать в температурном интервале 2000–3000 °C. Ниже 2000 °C она имеет очень малое значение т.э.с.

Каждую высокотемпературную термопару следует калибровать самостоятельно.

Термопары из тугоплавких неметаллических соединений применяют в лабораторной практике сравнительно редко. Термопара графит – карбид кремния (рис. 98, *а*) имеет т.э.с. 508 мВ при 1700 °C и работоспособна до 2700 °C. Срок ее службы 115–120 ч, а погрешность ±10 °C.

В окислительной атмосфере графитовый стержень *1* разрушается из-за проникновения газов-окислителей через стенку трубки *4* из SiC. При измерениях температуры выше 1800 °C трубка *4* должна быть наполнена аргоном или азотом.

Калибровка термопар. Термопары калибруют по опорным реперным точкам Международной практической температурной шкалы 1968 г. (МПТШ–68) для давления 101325 Па (табл. 13). В

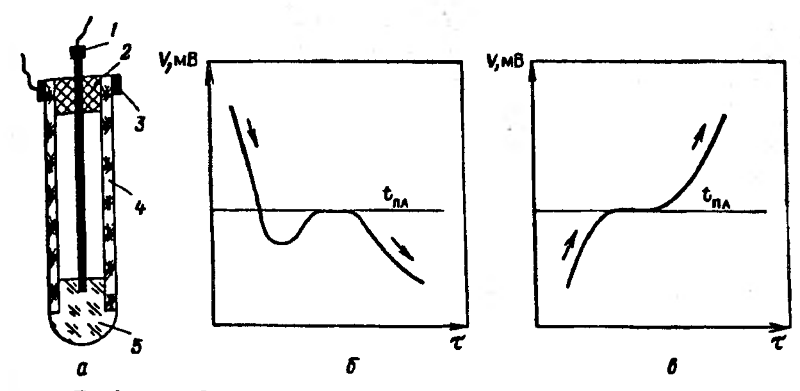


Рис. 98. Графит-карбидкремниевая термопара (*а*) и график функции $V = f(\tau)$ для нагревания (*б*) и охлаждения (*в*) реперного вещества:

1 – графитовый стержень; *2* – пробка из Al_2O_3; *3* – металлизированный контакт; *4* – трубки из SiC; *5* – пробка из SiC

качестве высокотемпературных реперных точек принимают температуры плавления ($t_{пл}$) в °C: Ni (1455), Pd (1554), Rh (1963), Ir (2447), W (3387). Градуировку термопар проводят также по $t_{пл}$ веществ, которые могут быть получены в чистом виде: $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (58,089), нафталин (80,3), иодоформ CHI_3 (119,0), KNO_3 (334,5), $K_2Cr_2O_7$ (397,5), KCl (771), NaCl (801,0) и K_2SO_4 (1069±3).

Калибровка термопар заключается в построении графика $V = f(\tau)$, где τ – время (рис. 98, *б*, *в*). Термопару в защитном чехле погружают в порошок реперного вещества, находящегося в тигле, чтобы спай термопары находился в центре массы реперного вещества. Тигель помещают в тигельную печь (см. разд. 6.6) и медленно повышают температуру, отмечая через каждые 20–30 с показания милливольтметра. Во время плавления реперного вещества показания прибора не изменяются и на графике

Таблица 13. **Опорные точки МПТШ–68**

Вещество	Фазовое превращение	Температура, °C	Вещество	Фазовое превращение	Температура, °C
H_2	Темп. кип.	–252,753	Sn	Темп. пл.	231,9
Ne	"	–246,05	Bi	"	271,442
N_2	Тройная точ.	–210,002	Cd	"	321,108
N_2	Темп. кип.	–195,802	Zn	"	419,580
O_2	"	–182,962	Sb	Темп. кип.	444,674
Hg	Темп. пл.	–38,862	Sb	Темп. пл.	630,740
H_2O	"	0,000	Al	"	660,37
H_2O	Темп. кип.	100,000	Ag	"	961,93
In	Темп. пл.	156,634	Au	"	1064,43

$V = f(\tau)$ появляется горизонтальная площадка (см. рис. 98, *в*), отвечающая температуре плавления взятого вещества. Строят четыре-пять таких графиков, меняя реперные вещества. Затем по полученным данным на миллиметровую бумагу наносят калибровочную кривую, связывающую показания милливольтметра для площадок кривых $V = f(\tau)$ с температурой плавления использованных реперных веществ. По полученной калибровочной кривой данной термопары и находят затем неизвестные температуры по показаниям милливольтметра. После калибровки уже нельзя менять милливольтметр. Если точно известно, из каких металлов или сплавов изготовлена термопара, и есть проверенный милливольтметр, то для определения неизвестных температур используют данные табл. 8–12.

Правильность построения графиков $V = f(\tau)$ проверяют, охлаждая расплав реперного вещества и отмечая через равные промежутки времени показания милливольтметра (см. рис. 98, *б*). Площадки на кривых нагревания и охлаждения должны отвечать одному и тому же показанию милливольтметра. Правда, на кривой охлаждения (см. рис. 98, *б*) может появиться минимум, вызванный переохлаждением расплава, т.е. запаздыванием начала кристаллизации вещества. Кроме того, по мере удаления спая термопары от центра массы реперного вещества к стенке тигля размер площадки на кривых нагревания и охлаждения, как правило, сокращается, что увеличивает погрешность калибровки термопары. Скорость нагревания и охлаждения тигля с реперным веществом не должна быть больше 5–15 град/мин.

Кривые $V = f(\tau)$ удобно записывать не по визуальным наблюдениям, а с помощью саморегистрирующих приборов, позволяющих вести непрерывные измерения.

В интервале температур от −30 до +300 °C калибровку термопар можно проводить по эталонному стеклянному ртутному термометру. Для этого "горячий" спай термопары и термометр помещают в пробирку с силиконовым или минеральным маслом, которую погружают в термостат (см. разд. 5.10) с заданной температурой. Через 5–10 мин записывают показания гальванометра и термометра. Затем меняют температуру в термостате и проводят новое измерение.

Дифференциальные термопары применяют для измерения разности температур. Термопара состоит из двух ветвей *3* одного и того же проводника (рис. 99, *а*), например из сплава константан, и соединительного медного провода *4*, если использовать медь-константановую термопару. "Горячие" спаи термопары погружены в сосуды *5* и *6* с разными температурами ($t_1 \neq t_2$). Показания гальванометра *1* дадут значение разности температур $t_2 - t_1$. "Холодные" спаи дифференциальной термопары не обязательно помещать в сосуды Дьюара *2* со льдом, достаточно того, чтобы они имели одинаковую температуру.

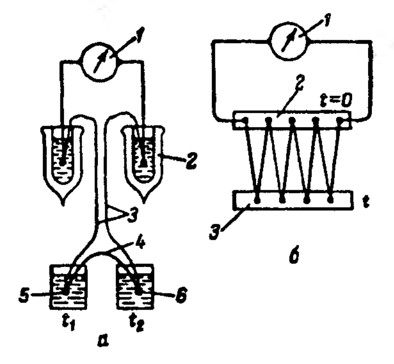


Рис. 99. Схема установки с дифференциальными термопарами (*а*) и батарея термопар (*б*)

Батарея термопар. Чувствительность измерения температуры объекта при помощи термопар можно существенно повысить, если их объединить в батарею (рис. 99, *б*). Для создания батареи термопары соединяют последовательно, помещая все "горячие" спаи *3* в место измерения температуры *t*, а "холодные" спаи *2*, изолированные друг от друга небольшими пробирками, погружают в сосуд Дьюара с ледяной кашицей ($t = 0$). Чувствительность батареи повышается примерно во столько раз, сколько взято термопар, если пренебречь увеличением сопротивления всей цепи. Изоляция отдельных спаев термопар друг от друга должна быть надежной. Экспериментаторы, применяющие батарею термопар, часто испытывают затруднения в связи с появлением паразитных токов неизвестного происхождения. Эти токи можно уменьшить, если защитить милливольтметр и проводники, соединяющие его с батареей, тепловой изоляцией. Видимо, появление паразитных токов вызвано негомогенностью соединительных проводов (примеси, аморфные включения, механические напряжения и т. п.).

5.7. Пирометры

Пирометры – приборы, позволяющие оценить температуру нагретого пространства путем измерения его теплового излучения. Визуальное наблюдение теплового излучения закрытого раскаленного пространства позволяет при некотором опыте приближенно установить температуру, например, муфельной печи (см. разд. 6.6) через отверстие в дверце или тигельной печи через отверстие в крышке. В табл. 14 приведены цвета раскаленного тела, находящегося в замкнутом пространстве, и его температуры.

Пирометры условно делят на *пирометры суммарного излучения, пирометры сравнения и фотоэлектронные пирометры.*

В химических лабораториях пирометры применяют редко. Их больше используют в металлургии и строительной индустрии для контроля за тепловым режимом мартеновских печей, печей по обжигу известняка и других материалов. Однако для контро-

Таблица 14. **Температура и цвет раскаленного тела, находящегося в печи с небольшим отверстием**

Температура, °С	Цвет раскаленного тела	Температура, °С	Цвет раскаленного тела
550	Темно-красный	1100	Темно-оранжевый
700	Красный	1200	Желтый
800	Темно-вишневый	1300	Белый
900	Вишневый	1400	Ярко-белый
1000	Светло-вишневый	1500	Ослепительно белый

ля температуры в специальных печах (см. разд. 6.7 – 6.9) пирометры могут заменять дефицитные и дорогостоящие высокотемпературные термопары.

Пирометры для измерения суммарного теплового излучения позволяют оценить температуру теплового излучения в пределах от 500 до 2000 °С. Принципиальная схема таких пирометров приведена на рис. 100. Тепловое излучение $h\nu$ фокусируется линзой *1* через диафрагму *2* на термочувствительный элемент *4*, которым может быть платиновая пластинка, покрытая платиновой чернью (см. разд. 1.4 – 1.5). К пластинке припаяны или приварены термопары, образующие термобатарею. Выбор термопар зависит от диапазона измеряемых температур. Пластинка с термобатареей находится в вакуумной лампе, изготовленной из стекла, пропускающего тепловое инфракрасное излучение. Лампа помещена в медный кожух *3*, который внутри почернен и имеет только окна для прохода теплового излучения и наблюдения за правильной фокусировкой пирометра. Такой кожух выполняет функцию абсолютно черного тела. Батарея термопар соединена с встроенным в прибор милливольтметром *5*. При фокусировке отверстие раскаленного пространства должно быть видно через окуляр *8-9* (после линз *6* и *7*) пирометра и закрывать все поле зрения *11*; при этом наблюдению не должны мешать языки пламени или дым. Излучение собирают на термобатарею либо линзой *1*, либо вогнутым зеркалом.

Для тепловых излучателей открытого типа, не являющихся абсолютно черными телами, в показания пирометра вносят различные поправки, иногда составляющие сотни градусов. Поэтому таким пирометром нельзя измерять температуру, например, расплава в открытой платиновой чашке или стенку фарфорового тигля в муфельной печи с открытой дверцей.

Пирометры теплового излучения, выпускаемые фирмой Stens A.G. (Карлсруэ), у которых приемником излучения являются термобатареи, получили фирменное название *ардометров*. Если же приемником излучения служат кремниевые фотоэлементы, то фирменное их название – *ардофоты*.

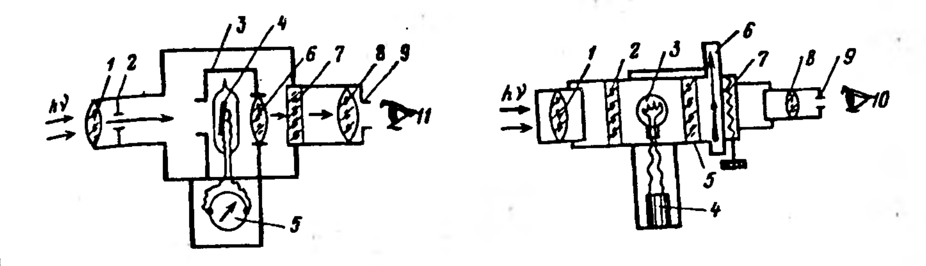


Рис. 100. Внутреннее устройство пирометра теплового излучения

Рис. 101. Внутреннее устройство пирометра оптического сравнения

Приемником излучения могут служить и термисторы, и различные пироэлектрические устройства.

Пирометры оптического сравнения – пирометры, в которых яркость излучения накаленного пространства сравнивают с яркостью накала вольфрамовой нити в специальной лампе *3* (рис. 101). В таком пирометре при измерении температуры повышают накал нити лампы при помощи реостата *7*, связанного с гальванометром *6* до тех пор, пока нить, хорошо заметная на фоне раскаленного пространства, не сольется с фоном и не исчезнет из поля зрения нашего глаза *10*. При равенстве температур излучения раскаленного пространства и вольфрамовой нити последняя перестает быть видимой. Сравнению двух температур помогает выдвижной окуляр *9* и линзы *5* и *8*. При температуре выше 1500 °С излучение, идущее от объекта измерения, ослабляют, пропуская его через светофильтр *2* из серого стекла, перед которым расположена линза *1*.

Точность измерения температуры таким пирометром составляет ±10 °С при 1400–2000 °С и ±15 °С при измерении температур от 2000 до 6000 °С. Пирометр может иметь от двух до пяти диапазонов.

Фотоэлектронные пирометры в качестве приемника теплового излучения имеют фотоэлементы или фотосопротивления. Точность измеряемой ими температуры ±1 °С в интервале от 300 до 1500 °С. Действие фотоэлектронного пирометра может быть основано как на прямом измерении инфракрасного излучения, так и на сравнении интенсивностей этого излучения и излучения эталонной лампы накаливания.

5.8. Конусы Зегера (керамические пироскопы)

Конус Зегера – конус высотой 30 – 60 мм, изготовленный из смеси веществ, имеющей определенную температуру плавления. Шкала конусов Зегера, насчитывающая до 60 – 80 номеров, включает интервал температур от 600 до 2000 °С. Обычно три-

четыре конуса, имеющих различные температуры плавления, помещают строго вертикально на шамотовую пластину в печь, температуру которой желают измерить. Температурой печи считают температуру плавления того конуса, вершина которого согнется и коснется опоры. Точность измерения температуры при помощи конусов Зегера не превышает ±20 °С.

5.9. Регулирование температуры

На регулирование температуры в том или ином нагревательном приборе (муфельные печи, термостаты, сушильные шкафы и др.) значительное влияние оказывают размеры и геометрия обогреваемого объема, теплопроводность стенок, ограничивающих этот объем, скорость подачи и отвода теплоты.

Если к постоянству температуры не предъявляют жестких требований, а подвод и отвод теплоты более или менее сбалансирован, то поддержание температуры на нужном уровне можно достигнуть ручной регулировкой электрообогрева при помощи автотрансформатора. Точность такого регулирования при некотором опыте и постоянном контроле можно довести до ±(2 - 5) °С. Разумеется, для продолжительных опытов без присмотра за нагревательным прибором этот способ непригоден.

Для автоматического регулирования температуры необходимы три устройства: датчик температуры, электронная схема преобразования сигнала датчика и реле, соединенное с источником теплоты. При автоматическом регулировании температуры электрообогрев предпочитают газовому.

Контактный термометр – наиболее простой и надежный датчик температуры, позволяющий ее регулировать от –30 до 500 °С. В термометре один контакт *12* (рис. 102, *а*) неподвижно связан со столбиком ртути, а другой *9* (вольфрамовая или платиновая проволочка) передвигается по капилляру *10* при помощи овальной гайки *6*, поднимающейся или опускающейся винтом *5*, приводимым в движение вращаемым постоянным магнитом *2*. Когда столбик ртути достигнет конца проволоки подвижного контакта *9*, происходит замыкание цепи электронного реле (рис. 102, *б*), которое размыкает цепь *4* электрического нагревателя. Температура нагреваемого объема снижается до тех пор, пока ртутный столбик не оторвется от конца проволоки подвижного контакта. В этот момент замыкаются контакты реле 3 (рис. 102, *б*) и электронагреватель снова оказывается включенным в цепь электрического тока.

Предварительно контактный термометр настраивают по верхней шкале: овальную гайку *6* (см. рис. 102, *а*), к которой прикреплена проволочка *9*, нижним обрезом устанавливают на

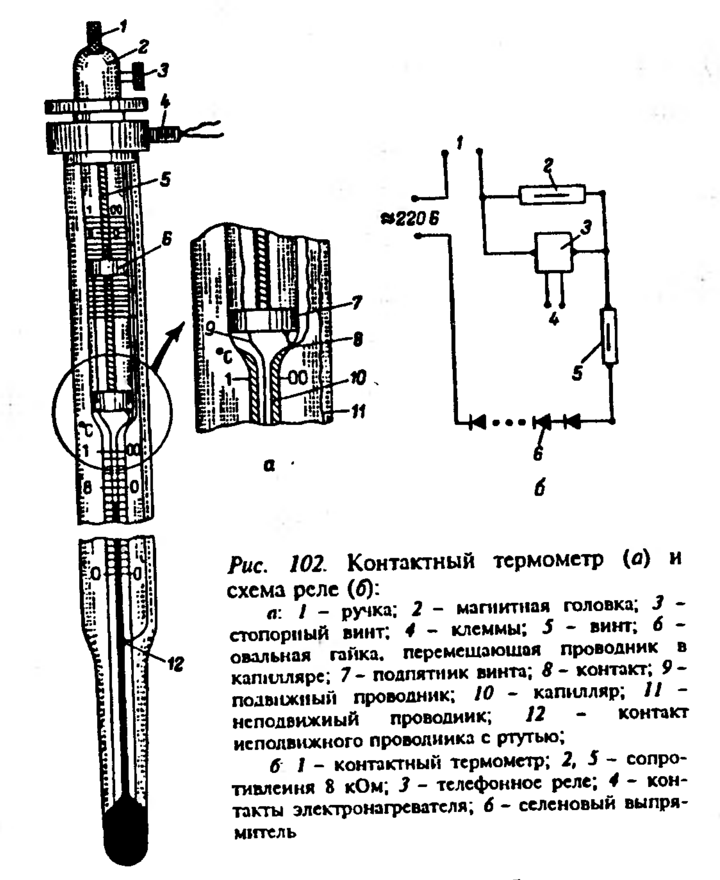


Рис. 102. Контактный термометр (*а*) и схема реле (*б*):

а: *1* – ручка; *2* – магнитная головка; *3* – стопорный винт; *4* – клеммы; *5* – винт; *6* – овальная гайка, перемещающая проводник в капилляре; *7* – подпятник винта; *8* – контакт; *9* – подвижный проводник; *10* – капилляр; *11* – неподвижный проводник; *12* – контакт неподвижного проводника с ртутью;

б: *1* – контактный термометр; *2*, *5* – сопротивления 8 кОм; *3* – телефонное реле; *4* – контакты электронагревателя; *6* – селеновый выпрямитель

отметке заданной температуры. В начале работы нагревательного прибора дополнительно регулируют контактный термометр по контрольному термометру осторожным вращением магнитной головки *2*. После достижения нужной температуры в нагреваемом объеме магнитную головку закрепляют стопорным винтом *3*.

Контактный темометр работает вместе с простым реле (см. рис. 102, *б*) или более сложным электронным реле, подающим на него возможно меньшее напряжение и силу тока, чтобы в капилляре не образовывались искры. Искра, возникающая во время контакта проволочки со столбиком ртути, вызывает распыление ртути и металла, появление в капилляре загрязнений, что уменьшает надежность в регулировании температуры. Точность регулирования температуры контактным термометром не превышает ±0,05 °С. Если такая точность недостаточна, приме-

Таблица 15. **Жидкости толуоловых терморегуляторов**

Жидкость	Формула	Темп. кип., °C	$\alpha \cdot 10^3$, град$^{-1}$	Допустимый интервал применения, °C
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	56,5	1,487	(–60) – (+40)
Тетрахлорид углерода	CCl_4	76,8	1,236	(–10) – (+60)
Толуол	$C_6H_5CH_3$	110,8	1,109	(–50) – (+100)
Хлороформ	$CHCl_3$	61,2	1,273	(–40) – (+50)

няют толуоловые терморегуляторы с большим объемом рабочей жидкости.

Толуоловые терморегуляторы – общее название жидкостных терморегуляторов, содержащих жидкости, в частности толуол, с большим термическим коэффициентом объемного расширения α (табл. 15).

Устройство толуоловых датчиков приведено на рис. 103. Расширение жидкости в сосуде *4* с увеличением температуры в нагреваемой среде (чаще всего в термостате) приводит к подъему столбика ртути в капилляре *5*, содержащем подвижную контактную проволочку *2* (вольфрамовую или платиновую), связанную с винтом *3*. При контакте ртути с проволочкой срабатывает реле, связанное с неподвижным проводником *1*, впаянным в капилляр, и отключается электронагреватель. Уменьшение искрообразования достигается применением тех же методов, что и при использовании контактного термометра.

Ртутный контакт надо время от времени промывать. Для этого на поверхность ртути, находящейся в контакте с проволокой *2*, тем или иным способом наливают несколько капель разбавленной (1:5) HNO_3. Через 3 – 5 мин кислоту отсасывают при помощи тонкого капилляра (см. разд. 13.2) и многократно промывают поверхность ртути сначала чистой водой, добавляя каждый раз по 0,5 – 1,0 мл, а затем – метанолом. По окончании промывки на поверхности ртути наливают слой (5 – 10 мм) безводного метанола, после чего вставляют контактную проволоку *2*. Метанол восстанавливает оксиды металлов, образующиеся при разрыве контакта.

Толуол и другие жидкости (см. табл. 15), предназначенные для заполнения терморегулятора, не должны прежде всего содержать примесей сероорганических соединений, т. е. содержащих серу (тиофен и др.). Такие примеси приводят к образованию на поверхности ртути сульфида. Для удаления серусодержащих соединений и прежде всего тиофена толуол кипятят с обратным холодильником (см. разд. 2.7) в течение 15 мин, добавив к нему никель Ренея (на 100 мл около 10 г никеля).

Замечено, что в очень узких капиллярах ртуть двигается не плавно, а скачками, вызывающими погрешности при регулировании температуры. При вибрации мениска ртути скачки исчезают, поэтому терморегулятор и электродвигатель мешалки закрепляют на одном штативе.

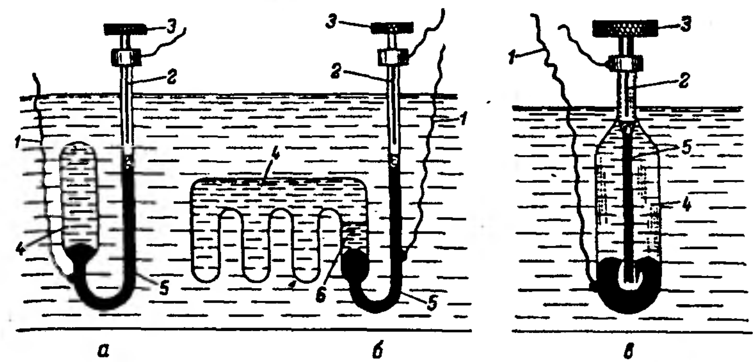


Рис. 103. Толуоловые терморегуляторы: баллонный (*а*), гребенчатый (*б*) и капиллярный (*в*)

Жидкости, приведенные в табл. 15, при продолжительном использовании имеют тенденцию "проползания" между стеклом и ртутью, что вызывает необходимость время от времени обновления ртути у терморегулятора. Это неудобство устраняют включением между жидкостью и ртутью слоя водного раствора *6* (рис. 103, *б*) хлорида кальция.

Наполнение терморегулятора толуолом проводят следующим образом. Регулятор погружают верхним концом со снятым проволочным контактом *2* и *3* в стакан с толуолом. Затем берут регулятор за изгиб капилляра *5*, предварительно обернув его асбестовой тканью, и нагревают резервуар *4* слабым пламенем газовой горелки или спиртовки. После охлаждения дают возможность толуолу заполнить часть резервуара, и затем нагревают вошедший в резурвуар *4* толуол до кипения, не вынимая верхний конец терморегулятора из стакана с толуолом. Нагрев прекращают лишь тогда, когда появляется треск конденсирующихся пузырьков пара в стакане с толуолом. Это означает, что в резервуаре *4* не осталось воздуха и он заполнен только паром толуола.

После охлаждения толуол заполняет почти весь резервуар *4*. Терморегулятор осторожно переворачивают, вынув верхний его конец из стакана с толуолом, и через воронку с капиллярным концом наливают малыми порциями ртуть, которая при наклоне регулятора вытеснит избыток толуола наверх. Поверхность ртути очищают от толуола и покрывают слоем метанола или водного раствора $CaCl_2$.

Терморегулятор с внутренним капилляром (рис. 103, *в*) наполнять толуолом проще. Тонкую стеклянную капиллярную

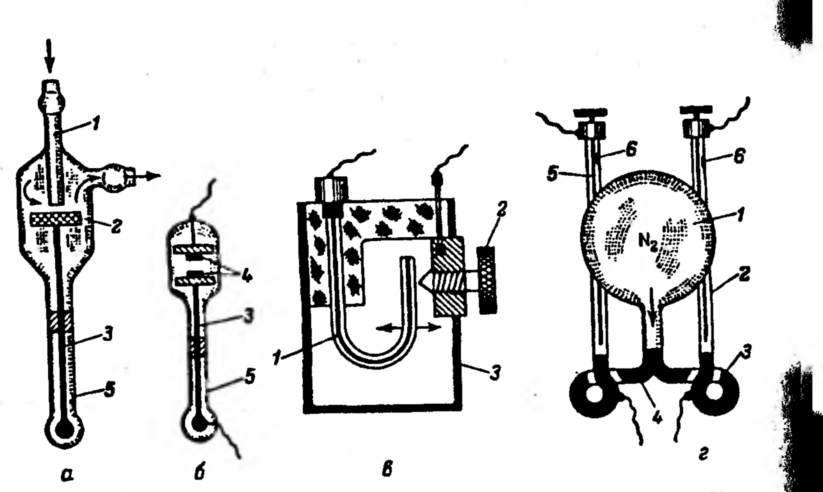


Рис. 104. Металлические (*а* – *в*) и газовый (*г*) терморегуляторы

трубку вставляют через верхний конец резервуара в капилляр 5 до самого дна. На свободный конец вставленной трубки надевают тонкий резиновый шланг, который присоединяют к водоструйному насосу. Затем резервуар *4* переворачивают и опускают его верхний конец с вставленной капиллярной трубкой в стакан с толуолом. При включении водоструйного насоса толуол заполняет резервуар. Последние пузырьки воздуха полностью втягиваются концом капилляра. Когда в последний начнет засасываться толуол, водоструйный насос отключают, резервуар *4* переворачивают, вынимают капиллярную трубку и заливают ртуть.

Металлические терморегуляторы применяют для грубой регулировки температуры в пределах от 100 до 1200 °С. Стержневой металлический терморегулятор (рис. 104, *а*, *б*) действует следующим образом. При нагревании стеклянной трубки *5* металлический стержень *3* удлиняется сильнее, чем сама трубка, в которой он находится. Укрепленная на конце стержня металлическая пластинка *2* (рис. 104, *а*) сближается с плоскоотшлифованным концом газоподводящей трубки *1*, уменьшая таким образом приток газа к нагревательному устройству. Удлинение стержня может вызвать и замыкание серебряных контактов *4* (рис. 104, *б*), и отключение электронагревателя. Стержневой терморегулятор прост в изготовлении и позволяет поддерживать температуру с точностью ±5 °С. Длину и толщину стержня, его материал подбирают под определенный интервал температур. В частности, для цинкового стержня диаметром 3 мм и длиной 150 мм рабочий интервал температур колеблется от 100 до 300 °С.

Действие терморегуляторов с биметаллической пластинкой (рис. 104, *в*) основано на стремлении согнутой биметаллической пластинки *1*, находящейся в нагреваемой коробке *3*, выпрямиться при нагревании. Выпрямляясь, пластинка касается контакта *2* (регулировочный винт), что вызывает замыкание тока в цепи реле и отключение нагрева. Пластинки сваривают из двух металлов с различными температурными коэффициентами линейного расширения, например никель – латунь, сталь – цинк. Биметаллические терморегуляторы очень чувствительно реагируют на изменение температуры до 400 °С.

Газовые терморегуляторы не нашли широкого применения в лабораторной практике. Один из таких датчиков изображен на рис. 104, *г*. При повышении температуры инертный газ, находящийся в сосуде *1*, вытесняет частично ртуть из капилляров *3* в трубки *2*, что вызывает разрыв в месте соединения капилляров *4* столбика ртути, и электронагрев прекращается. В нижней части трубок *2* имеются впаянные контакты, кроме того в трубки *2* могут быть помещены дополнительные подвижные контакты *5*. В верхней части трубки *2* имеют отверстия *6* для сообщения с атмосферой. Точность поддержания температуры у газовых терморегуляторов не превышает ±5 °С. Большая погрешность этих датчиков вызвана влиянием атмосферного давления.

Существует много электронных схем автоматических терморегуляторов, в которых датчиками температуры являются термометры сопротивления (см. разд. 5.4), термисторы (см. разд. 5.5), термопары (см. разд. 5.6) и транзисторы. Подобным схемам посвящены специальные монографии.

5.10. Термостаты

Под термостатами понимают установки, позволяющие поддерживать в рабочем пространстве постоянную температуру выше температуры окружающей среды. Термостаты могут быть жидкостными, паровыми, твердотельными и воздушными.

Жидкостные термостаты – наиболее распространенный вид лабораторных термостатов (рис. 105, *а*). В жидкостных термостатах можно поддерживать постоянную температуру от 25 до 350 °С с точностью ±0,02 °С. Нагревательным элементом термостата служит нихромовая проволока в стеклянной, кварцевой или металлической трубке *8*, расположенной над дном термостата. Терморегулятор – контактный термометр *2*, связанный с электронным реле *1*. Контроль за температурой жидкости *7* ведут при помощи термометра *5*. Жидкость *7* перемешивается чаще всего пропеллерной мешалкой, расположенной эксцентрично относительно оси термостата, чтобы избежать вращения всей

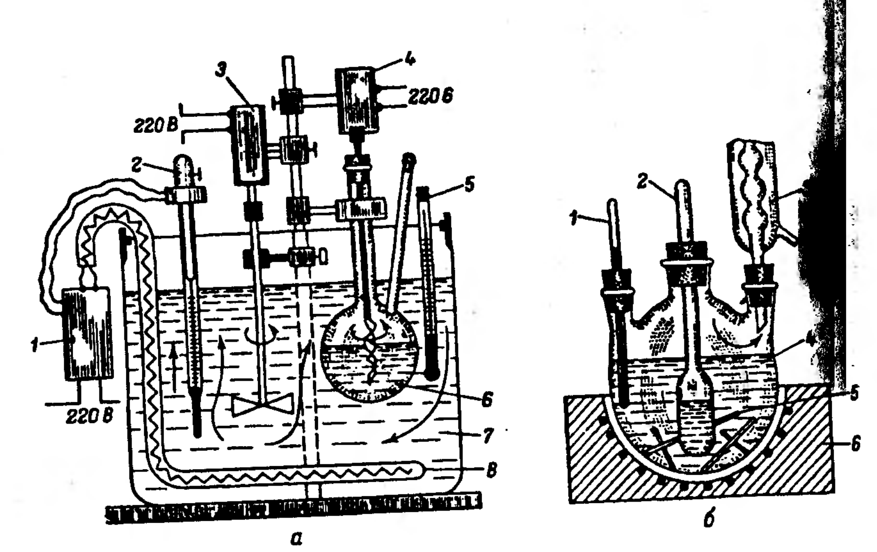


Рис. 105. Жидкостные термостаты:
б: *1* – термометр; *2* – термостатируемый сосуд; *3* – обратный холодильник; *4* – колба; *5* – капилляры; *6* – колбонагреватель

массы термостатирующей жидкости. Мешалка работает более спокойно и перемешивает более эффективно, если сообщает жидкости движение вверх. В противном случае на поверхности образуется воздушная воронка, всасывающая воздух, и мешалка теряет равномерность вращения.

Мешалка должна быть хорошо сбалансирована. Стеклянные мешалки (см. рис. 183) соединяют с осью электродвигателя *3* при помощи небольшого отрезка толстостенной резиновой трубки, располагая верх оси мешалки почти вплотную к оси двигателя. В середине оси мешалки помещают для ее центровки фторопластовый подшипник, изготовленный в виде цилиндра с внутренним диаметром, несколько большим, чем диаметр оси мешалки.

Жидкость для термостата выбирают в зависимости от интервала рабочих температур. Она должна иметь невысокую вязкость, незначительное давление пара и высокую термостойкость, обладать химической инертностью к материалам термостата и физиологической безвредностью, не быть горючей и дорогой. В качестве такой жидкости в интервале температур 25 – 80 °С применяют воду, от 80 до 150 °С – 80%-й раствор глицерина в воде, от 150 до 350 °С – кремнийорганические жидкости (полиорганосилоксаны), нафтеновые масла, жидкие смеси высококипящих углеводородов. Нафтеновые масла, например цилиндровое, применяют до температуры, не превышающей

Таблица 16. **Вещества, рекомендуемые для паровых термостатов**

Вещество	Состав	Температура (°С) при давлении пара, торр			Температура плавления, °С
		100 (13,3 кПа)	400 (53,3 кПа)	760 (0,1 МПа)	
Бензофенон	$(C_6H_5)_2CO$	–	276,3	307	48,1
Дифенил	$(C_6H_5)_2$	180,7	229,4	254,9	71,0
Нафталин	$C_{10}H_8$	145,5	193,2	217,9	80,3
Тетралин	$C_{10}H_{12}$	135,3	181,8	207,6	–35,8
Анилин	$C_6H_5NH_2$	–	161,4	184,4	–5,9
н-Цимол	$CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	110,8	153,5	177,2	–73,5
Пентахлорэтан	$CHCl_2CCl_3$	93,0	–	162,0	–29,0
Циклогексанол	$C_6H_{11}(OH)$	103,7	141,4	161,1	+25,2
о-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	81,3	121,7	144,4	–25,2
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	74,1	113,8	136,2	–95,0
Хлорбензол	C_6H_5Cl	70,7	110,0	132,2	–45,6
Толуол	$C_6H_5CH_3$	51,9	89,5	110,6	–95,0
Вода	H_2O	51,6	83,0	100,0	0,0
Тетрахлорид углерода	CCl_4	23,0	57,8	76,7	–23,0

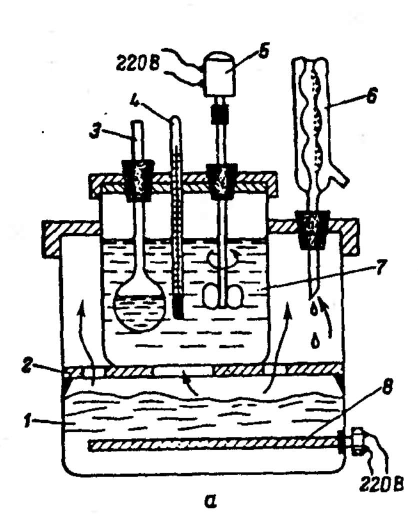
Примечание. Такие жидкости, как анилин и хлорбензол, применяют в особых случаях, поскольку они токсичны. Термостаты с этими жидкостями должны находиться в вытяжных шкафах.

250 °С. К их недостаткам относят низкий коэффициент теплоотдачи и загрязнение термостатируемых сосудов продуктами осмоления.

Сосуды *6*, подлежащие термостатированию, снабженные мешалкой, приводимой во вращение электромотором *4*, помещают непосредственно в ванну с жидкостью *7*. При необходимости термостатирования какого-либо узла в лабораторной установке термостат снабжают погружным центробежным насосом, позволяющим осуществлять циркуляцию жидкости из термостата через рубашку термостатируемого узла и обратно в термостат. Контактный термометр в этом случае располагают либо в термостатируемом узле, либо в окружающей его рубашке. Соединительные резиновые шланги делают как можно короче и при высокой температуре термостатирования заменяют их на фторопластовые.

Для термостатирования небольших сосудов *2* (рис. 105, *б*), например ампул, используют более простые термостаты, не имеющие контактных термометров, реле и мешалок. Их заменяет постоянно кипящая жидкость с температурой кипения, нужной для термостатирования (табл. 16).

Паровые термостаты – термостаты, в которых постоянство температуры в паровом пространстве обеспечивает фазовое равновесие жидкость – пар. В процессе конденсации насыщенного



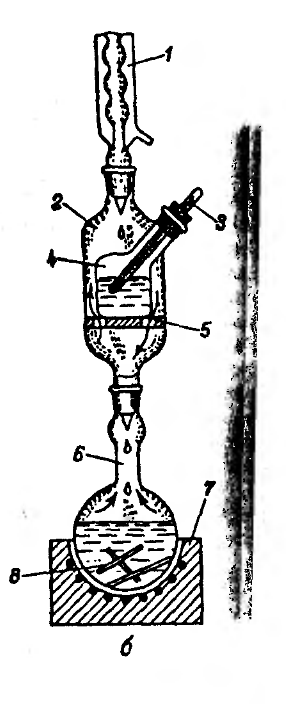


Рис. 106. Паровые термостаты:

а: *1* – сосуд с кипящей жидкостью; *2* – перфорированная перегородка; *3* – термостатируемый сосуд; *4* – термометр; *5* – электродвигатель мешалки; *6* – обратный холодильник; *7* – сосуд; *8* – электронагреватель;

б: *1* – обратный холодильник; *2* – сосуд; *3* – термометр; *4* – термостатируемый сосуд; *5* – перфорированная перегородка; *6* – сосуд с кипящей жидкостью; *7* – колбонагреватель; *8* – капилляры

пара температура не меняется, а перенос энергии от пара к стенке термостатируемого сосуда эффективен из-за высокого коэффициента теплообмена [α, Вт/(м² · К], входящего в уравнение закона охлаждения Ньютона:

$$dQ = \alpha dS(\Delta T), \qquad (5.9)$$

где Q – количество переданной энергии; S – поверхность теплообмена; ΔT – разность температур двух фаз – пара и конденсата на поверхности термостатируемого сосуда.

Устройство паровых термостатов приведено на рис. 106. В сосуде *1* (рис. 106, *а*) кипит жидкость, пар которой омывает сосуд 7 с термостатируемой жидкостью и затем поступает в обратный холодильник *6*, где конденсируется и стекает обратно в сосуд *1*.

В паровом термостате типа *б* пар кипящей жидкости из сосуда *6* отдает свою энергию сосуду *4* с термостатируемой жидкостью. Кроме того, термостатируемый сосуд омывает конденсат

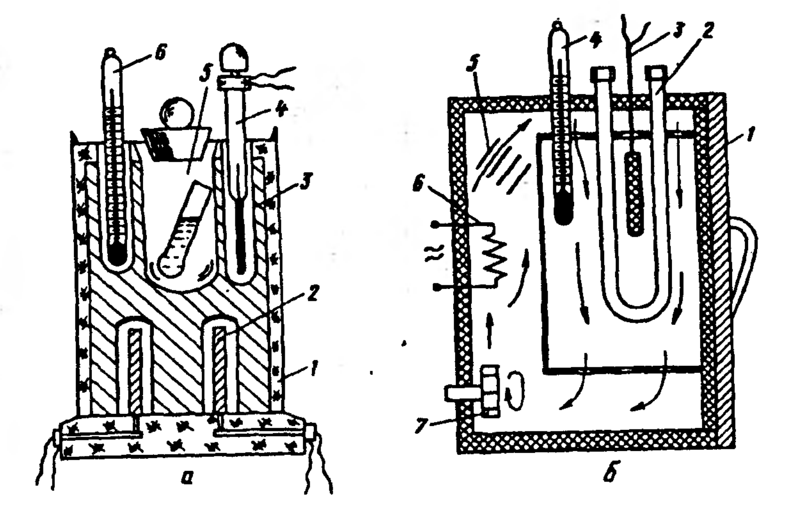


Рис. 107. Твердотельный (*а*) и воздушный (*б*) термостаты

из обратного холодильника *1*. Сосуд *4* впаян в сосуд *2* и покоится на перфорированной перегородке *5*. Жидкость в него заливают через горло, в которое после заполнения сосуда помещают термометр *3*.

Жидкость для парового термостата подбирают такой, чтобы ее температура кипения была наиболее близкой к требуемой для термостатируемого объекта. Кроме того, она должна быть термически стойкой, не разлагаться при кипении в течение длительного времени, по возможности неядовитой, химически инертной к материалу термостата и негорючей. Перечень таких жидкостей приведен в табл. 16.

Поддерживать постоянство температуры кипения в паровых термостатах трудно, так как она зависит от атмосферного давления. Поэтому подобный способ применим для термостатирования в течение небольших промежутков времени, пока атмосферное давление практически постоянно и близко к 101325 Па (1 атм). В некоторых случаях паровые термостаты соединяют с вакуумом и, поддерживая постоянное давление, добиваются и постоянной температуры кипения. С помощью вакуума можно также регулировать значения температур кипения взятой жидкости (см. табл. 16).

Твердотельные термостаты представляют собой металлические блоки (до 500 °С из алюминия или меди и ее сплавов), обогреваемые электрическим током. В блоке *3* (рис. 107, *а*) находятся камеры для размещения объектов термостатирования *5*,

контактного термометра *4* или другого терморегулятора, термопары или термометра (ртутного или сопротивления) *6* для контроля температуры. Снаружи блок имеет тепловую изоляцию *1*. Для равномерного распределения температуры по всему блоку электронагреватели *2* помещают в нескольких карманах. В процессе поддержания температуры на том или ином уровне обогрев осуществляют всеми или некоторыми электронагревателями.

Воздушные термостаты – это герметично закрытые шкафы *1* с теплоизоляцией (рис. 107, *б*), снабженные вентилятором *7* с выносным электромотором, терморегулятором *3* и контрольным термометром *4*, электронагревателем *6* и воздушными отражателями *5*. Рабочий интервал применения воздушных термостатов по их температурной характеристике – от 50 до 200 °С. Воздушные термостаты редко применяют для точного термостатирования из-за плохой теплопередачи от воздуха к термостатируемому объекту. При автоматическом регулировании нельзя добиться одной и той же температуры в различных точках термостата. Даже при интенсивном перемешивании не удается снизить различие в температурах менее чем на 10 °С. Поэтому терморегулятор и контролирующий термометр всегда располагают вблизи термостатируемого объекта *2*.

5.11. Криостаты

Криостаты – приборы, в которых поддерживается постоянная температура ниже температуры окружающей среды. Низкую температуру в криостатах создают плавящиеся охлаждающие вещества, кипящие охлаждающие жидкости и испаряющиеся жидкости с низкими температурами кипения.

Температуры немного ниже комнатной – от +5 до +15 °С – поддерживают при помощи термостатов, через змеевик которых пропускают охлаждающую воду, а температуру регулируют путем нагревания охлажденной воды, находящейся в термостате. Для охлаждения воды ее пропускают через камеру-теплообменник, наполненную какой-либо охлаждающей смесью.

При заполнении камеры теплообменника смесью, состоящей из 3 кг льда и 1 кг NaCl, достигается температура около –3 °С. В этом случае циркулирующей жидкостью является 20%-й водный раствор NaCl. В лабораториях применение такой жидкости не рекомендуют из-за коррозии змеевика и центробежного насоса, образования налетов NaCl на соединительных узлах. Удобнее пользоваться водными растворами метанола (табл. 17).

Температуры от 0 до +8 °С поддерживают охлажденным 30%-м раствором глицерина в воде, пропускаемым через змеевик термостата.

Таблица 17. **Температуры плавления водных растворов CH_3OH**

Концентрация CH_3OH, %	Температура плавления, °С	Концентрация CH_3OH, %	Температура плавления, °С	Концентрация CH_3OH, %	Температура плавления, °С
20,0	–20	34,5	–60	40,7	–100
28,6	–40	38,5	–8	42,5	–120

Криостаты с плавящимися охлаждающими веществами представляют собой твердотельные термостаты – металлические блоки, погруженные в сосуды Дьюара (см. рис. 33). Медный или алюминиевый блок *4* (рис. 108, *а*) покоится на фторопластовой прокладке *1*, предохраняющей сосуд Дьюара *3* от механических повреждений. Термостатируемое вещество в сосудах-пробирках *5* помещают в карманы блока. Температуру контролируют при помощи термопары *6* или термометра сопротивления.

Кашицу плавящегося хладоагента *2* вносят в сосуд Дьюара, окружая ею металлический блок, затем ее периодически добавляют через воронку. Температура плавления хладоагента и будет температурой термостатирования. Для получения кашицы часть

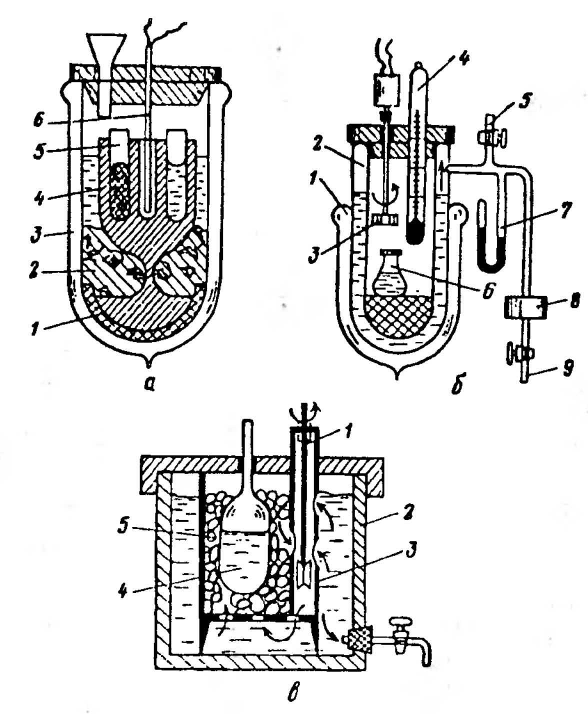


Рис. 108. Криостаты с плавящимся хладоагентом (*а*, *в*) и криостат Симона (*б*)

Таблица 18. **Вещества для криостатов с металлическим блоком**

Вещество	Формула	Температура плавления, °С	Вещество	Формула	Температура плавления, °С
Дихлоэтан	C_2H_4Cl	–35,4	Ацетон	$(CH_3)_2CO$	–95,4
Хлорбензол	C_6H_5Cl	–45,6	Дисульфид углерода	CS_2	–111,9
Хлороформ	$CHCl_3$	–63,5	Диэтиловый эфир	$(C_2H_5)_2O$	–116,2
Этиловый эфир пропионовой кислоты	$(C_2H_5)COO(C_2H_5)$	–73,8	Тетрафторметан	CF_4	–183,6

хладоагента охлаждают жидким азотом или жидким гелием до его затвердевания (хладоагент вносят в жидкий азот или гелий). К полученной твердой массе в отдельном сосуде Дьюара добавляют оставшуюся часть жидкого хладоагента до образования кашицы. В табл. 18 приведены вещества, применяемые в криостатах с металлическим блоком.

Криостаты с кипящей охлаждающей жидкостью (криостаты Симона) – это сосуды *2* с двойными стенками (рис. 108, *б*), между которыми кипит при низкой температуре жидкость под определенным давлением, контролируемым манометром *7* и регулятором *8*. Сам сосуд для лучшей теплоизоляции помещают в сосуд Дьюара *1*. Внутри сосуда *2* находятся термостатируемые объекты *6*, небольшой вентилятор *3* и контрольный ртутный термометр *4* или термометр сопротивления. Таким образом, сосуд *2* с двойными стенками – своеобразный жидкостной криостат. Если жидкость кипит при атмосферном давлении, то вакуумную линию *9* с регулятором давления *8* отключают и постоянство давления в криостате поддерживают с помощью простых регуляторов (см. разд. 10.6), присоединяемых к трубке *5*. Удаляемый из сосуда *2* пар конденсируют в приемнике, охлаждаемом жидким азотом и связанным с трубкой *5*. Наиболее широко в криостатах Симона применяют газы, приведенные в табл. 19.

Симон Артур (1893 – 1962) – профессор Высшей технической школы в Дрездене.

Ледяные криостаты. Часто в лабораториях применяют криостаты с тающим льдом ("ледяные криостаты", рис. 108, *в*), позволяющие поддерживать в криостатируемом сосуде *4* температуру 0 °С с довольно высокой точностью порядка ±0,01 °С. Необходимым условием эффективной работы такого криостата является интенсивное перемешивание воды. Куски льда размером 2 – 3 см помещают во фторопластовый цилиндр или цилиндр из нержавеющей стали с перфорированными стенками и

Таблица 19. **Вещества, рекомендуемые для криостата Симона**

Вещество	Формула	Температура, °С при давлении пара (торр) 100 (13,3 кПа)	400 (53,3 кПа)	760 (0,1 МПа)	Температура плавления, °С
Этилен	C_2H_4	–132	–114	–103,7	–169,1
Метилфторид	CH_3F	–	–	–78,5	–141,8
Аммиак	NH_3	–68,0	–45,4	–33,4	–80,0
Метилхлорид	CH_3Cl	–63,0	–38,0	–23,8	–96,7
Винилхлорид	CH_2CHCl	–53,2	–28,0	–13,8	–158,4
Диоксид серы	SO_2	–46,9	–23,0	–10,1	–75,5
Метиловый эфир	$CH_3OC_2H_5$	–34,8	–7,8	+7,5	–

дном. Внутри цилиндра закрепляют трубку *3* из того же материала с отверстиями в стенках и дне. Внутри трубки *3* располагают быстроходную мешалку *1*, которая при вращении направляет струю талой воды в низ цилиндра со льдом. Вода омывает сосуд *4* и куски льда *5* и возвращается в трубку *3* через отверстия в ее стенках. Лед периодически добавляют в криостат, а избыток воды выпускают через нижний кран. Корпус *2* и крышку такого криостата делают из теплоизоляционного материала.

Криостаты с испарителем (рис. 109) позволяют поддерживать постоянную температуру от 0 °С до температуры кипения хладоагента с точностью ±0,2 °С, достаточной для препаративных целей.

В таких криостатах, содержащих термостатируемый объект *8*, в змеевик-испаритель *6* (рис. 109, *а*) поступает хладоагент, создающий в термостатируемой жидкости, находящейся в сосуде Дьюара *9*, заданную температуру, по достижении которой срабатывает электрический регулятор давления *7*, перекрывающий поступление хладоагента. В частности, жидкий азот из сосуда Дьюара *2* передавливается избыточным давлением через сифон *5* в змеевик-испаритель *6*. Сифон снабжен вакуумной рубашкой, посеребренной изнутри (см. рис. 33, *д*). Избыточное давление создается маностатом *1*. Внутренняя трубка сифона *5* должна быть несколько уже входной трубки испарителя *6*, чтобы хладоагент можно было подавать в испаритель по каплям.

Криостат снабжен поплавковым уровнемером *3*, трубкой *4* для подачи хладоагента, мешалкой *10* и термопарой *11*.

Криостат Р. Скотта (рис. 109, *б*) применяют в тех случаях, когда нужна большая точность в поддержании постоянной температуры. Криостаты этого типа представляют собой сдвоенные сосуды Дьюара, причем внутренний сосуд *4* заполнен жидкостью, температура которой поддерживается постоянной, а внешний *5* содержит жидкий азот.

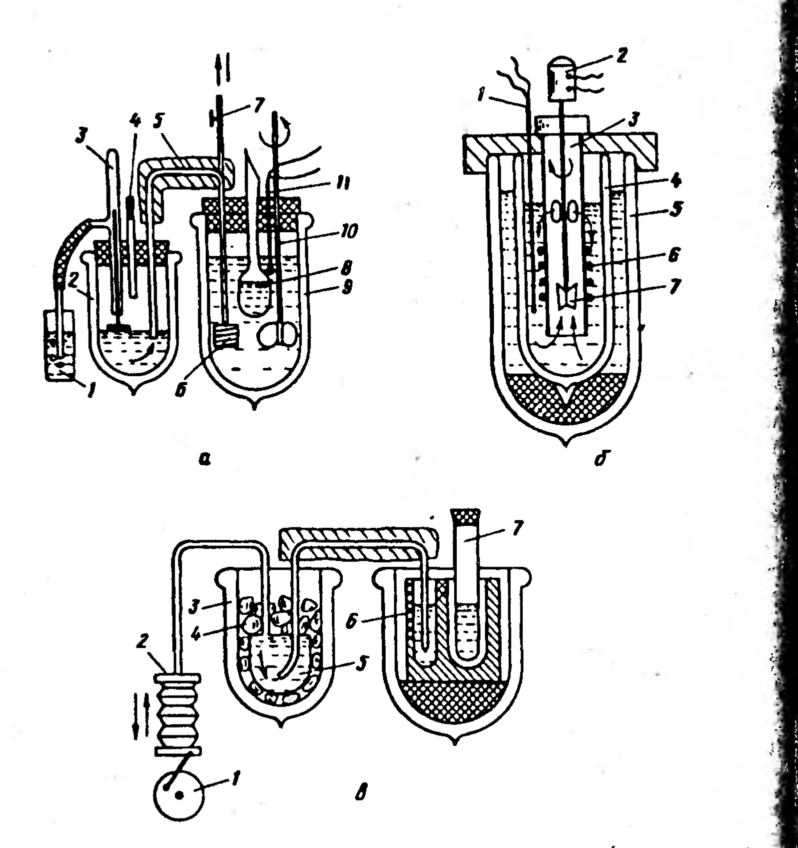


Рис. 109. Криостаты с испарителем (*а*), Скотта (*б*) и Муттика (*в*)

Точной регулировки температуры добиваются при помощи электронагревателя *6*, помещенного во внутренний сосуд с высокочувствительным датчиком *1*, и интенсивной циркуляции жидкости, приводимой в движение мешалкой *7* с электромотором *2*. Жидкость перемещатеся снизу вверх через тонкостенную фторопластовую трубку *3* и вытекает через верхние отверстия трубки, омывая внешние ее стенки.

Колебание температуры в таком криостате в интервале от 0 до –170 °С составляет всего ±0,001 °С.

Для поддержания температуры на уровне ±10 °С с точностью ±0,05 °С удобен криостат Муттика (рис. 109, *в*). Моторчик Уоррена (малогабаритный электродвигатель, производящий 60 об/мин) заставляет сжиматься и растягиваться сильфон *2*, который периодически закачивает и откачивает этанол из металлического блока *6*. Этанол помещают в медный сосуд *5* в

смесь твердого CO_2 *4* и этанола. Металлический блок *6* содержит криостатируемый сосуд *7* и контактный термометр (на рисунке не показан), включающий периодически через электронное реле моторчик Уоррена, связанный с кривошипом *1*. Нагревание блока *6* осуществляется за счет теплоты окружающей среды.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Линевег Ф. Измерение температуры в технике. Справ. М.: Металлургия, 1980.

Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1964.

Кальве Э., Прот А. Микрокалориметрия. М.: Издатинлит, 1963.

Алексеев Н.Г., Прохоров В.А., Чмутов К.В. Современные электронные приборы и схемы в физико-химических исследованиях. М.: Химия, 1971.

Хеммингер В., Хене Г. Калориметрия. М.: Химия, 1989.

Dodd R.E., Robinson P.L. Experimental inorganic chemistry. N.Y., Elsevier. 4 Aufl, 1977.

Глава 6

НАГРЕВАНИЕ И ОХЛАЖДЕНИЕ

Нагревание и охлаждение веществ и их смесей – важнейшие операции в химической лаборатории. Температура – один из самых мощных факторов воздействия на химические реакции. Синтез многих веществ невозможен без нагревания или охлаждения реакционной смеси. Разложение твердых фаз при получении простых и сложных оксидов или газов также требует нагревания. Получение и превращение радикалов и ионов в твердых замороженных веществах немыслимо без применения криохимической техники. Разделение и очистка веществ методами перегонки и конденсации, растворения и кристаллизации, сублимации и десублимации требуют либо нагревания, либо охлаждения, либо попеременного действия этих процессов.

Ниже рассмотрены элементарные устройства для осуществления процессов нагревания и охлаждения.

6.1. Бани

Бани в зависимости от теплоносителя делят на жидкостные, жидкосолевые, жидкометаллические, воздушные, паровые, песочные и криптоловые. Бани применяют для нагрева стеклянных и фарфоровых сосудов, когда требуется создать вокруг нагреваемого объекта более или менее равномерное температурное поле и избежать использования открытого пламени и раскаленной электрической спирали.

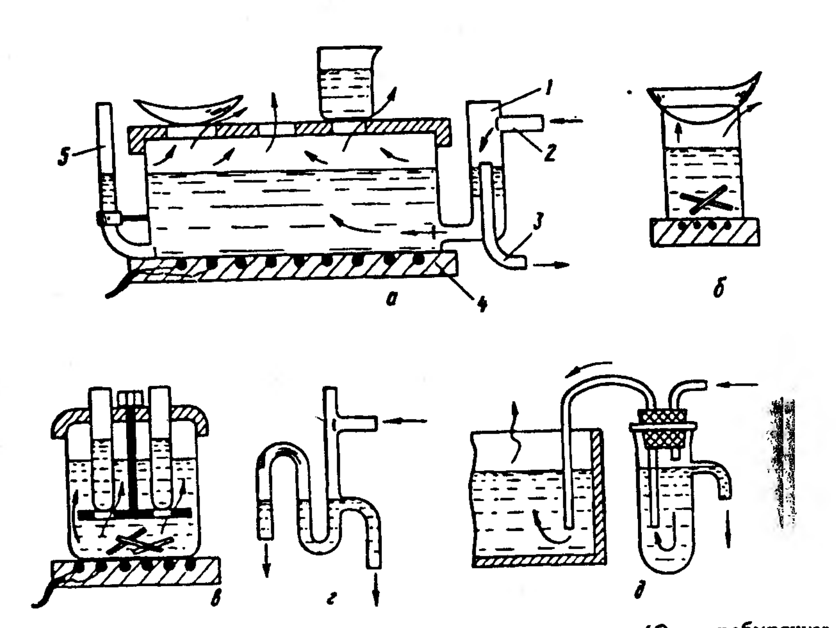


Рис. 110. Жидкостные бани: многоместная (*а*), одноместная (*б*) и пробирочная (*в*). Переносной (*г*) и пробирочный (*д*) регуляторы уровня

Жидкостные бани (рис. 110) бывают одно- и многоместными, как правило, с закрытым электрическим обогревом, с автоматическим регулированием уровня жидкости. Все многоместные жидкостные бани снабжают уровнемером *5* (рис. 110, *а*).

Для нагревания сосудов до 100 °С применяют *водяные бани*. Вода по сравнению с другими жидкостями обладает самой высокой теплопроводностью (уступает только ртути). Такая баня пригодна для нагревания при помощи электронагревателя *4* колб с перегоняемой жидкостью, кипящей при температуре не выше 80 °С. Уровень воды в бане не должен доходить 2 – 3 см до ее края. Нагреваемый сосуд может быть погружен в кипящую воду, а может находиться и выше ее уровня. Например, стаканы обычно устанавливают на крышке бани. Вода в бане во время ее использования постоянно кипит. Поэтому баню снабжают регулятором постоянного уровня *1* (см. рис. 110, *а*), конструкция которого была предложена еще в 1890 г. Ферстером. Трубки *2* и *3* регулятора присоединяют при помощи резиновых шлангов соответственно к водопроводному крану и сливной раковине. Напор воды регулируют водопроводным краном с таким расчетом, чтобы через трубку *3* вытекала тоненькая струйка воды. Верхний срез трубки *3* определяет уровень воды в бане. Регулятором уровня воды в бане может служить трубка Истерфельда (рис. 110, *г*) или простая пробирка с сифоном (рис. 110, *д*).

Таблица 20. **Температуры кипения водных растворов солей при атмосферном давлении**

Соль	Концентрация соли (в %) при температуре кипения			
	105 °C	110 °C	120 °C	140 °C
$CaCl_2$	20,0	29,3	40,8	58,0
K_2CO_3	32,2	44,0	56,1	67,0 (133,5 °C)
NH_4NO_3	34,2	51,9	71,3	87,2
$MgSO_4$	35,3	–	–	–
KCl	26,6	36,5 (108,5 °C)	–	–
NH_4Cl	22,9	36,0	–	–
$NaNO_3$	32,4	49,9	68,9	–
NaCl	20,3	28,9 (108,8 °C)	–	–

В водяную баню можно превратить любой химический стакан (рис. 110, *б, в*). В устройстве типа *в* пробирки держатся в стакане на подставке с отверстиями.

Кроме воды в жидкостных банях применяют водные растворы некоторых солей, обладающих высокой теплопроводностью и позволяющих поддерживать в бане температуру от 105 до 140 °С (табл. 20).

Поверхность водных растворов солей защищают от появления кристаллической пленки, добавляя в баню 5 – 10 мл парафинового масла. Разумеется, что для поддержания постоянной температуры кипящего водного раствора соли следует сохранять ее исходную концентрацию, автоматически добавляя чистую воду до начального уровня при помощи регуляторов (см. рис. 110, *а, г, д*).

В качестве кипящей жидкости помимо водных растворов солей применяют смесь 400 г 85%-го раствора H_3PO_4 и 100 г твердого $(HPO_3)_4$. Такая смесь остается прозрачной и устойчивой при нагревании до 250 °С. Однако водные растворы солей и фосфорных кислот вызывают сильную коррозию металлических бань; кроме того, при охлаждении бань наблюдается кристаллизация солей на стенках и крышке. Поэтому бани для солевых растворов готовят либо из нержавеющей стали, либо из титана. Некоторые фирмы выпускают бани, изготовленные из фарфора с внутренними кварцевыми электронагревателями.

Теплоносителем жидкостных бань может быть глицерин в температурном интервале от 60 до 180 °С. При температуре выше 200 °С глицерин начинает дымить и разлагаться с образованием акролеина, вызывающего слезотечение и кашель. К тому же глицерин – отосительно вязкая жидкость и легко поглощает воду.

В интервале температур от 60 до 250 °С может быть использован бесцветный триэтиленгликоль $H[O(CH_2)_2]_3(OH)$ с температурой плавления –7,2 °С и кипения 287,4 °С.

Бани с парафиновым (вазелиновым) маслом можно нагревать только до температуры 150 °С. При длительном их использовании наблюдается осмоление, жидкость приобретает желто-коричневый цвет, становится вязкой, а при 200 °С начинает сильно дымить.

Для области температур от 100 до 250 °С широкое применение нашли масляные бани, в которых жидкостью являются высококипящие продукты перегонки нефти, например масло цилиндровое 52 ("Вапор") или менее вязкое масло цилиндровое 24 ("Вискозин"), температура воспламенения которых близка к 300 °С. Масло при контакте с воздухом начинает темнеть только выше 360 °С, и скорость его окисления с одновременным увеличением вязкости растет с дальнейшим повышением температуры. Одновременно возрастает и возможность внезапного воспламенения. В часто используемой масляной бане масло необходимо менять не реже одного раза в месяц.

Более устойчивым к нагреванию, чем минеральные масла, является трикрезилфосфат $(CH_3C_6H_4O)_3P$, представляющий собой смесь изомеров с температурой кипения равной 191 °С при 14,7 Па и 235 °С при 933 Па. При атмосферном давлении трикрезилфосфат кипит около 410 °С с разложением. Он безопасен в пожарном отношении и может быть нагрет до 300 °С без заметного изменения свойств и цвета, но пары его ядовиты.

Лучшим теплоносителем для масляных бань является бесцветное силиконовое масло (смесь кремнийорганических соединений), выдерживающее длительное нагревание до 300 – 360 °С без заметного изменения цвета и вязкости, к тому же это масло не вызывает коррозии металлических бань.

Баню заполняют маслом до 1/2 объема, так как при нагревании масло расширяется и его избыток может перелиться через край и воспламениться. В масляных банях нужно непрерывно контролировать температуру. Постоянной температуры масло не имеет, и перегрев его также может вызвать воспламенение. При нагревании в масло не должны попадать вода и другие низкокипящие жидкости. Уже от нескольких капель воды масло вспенивается и разбрызгивается.

Масляные бани следует использовать в вытяжном шкафу: пар масла вреден и имеет неприятный запах. Рядом с масляной баней всегда надо держать асбестовую ткань. Иногда при длительном нагревании с предельно допустимой температурой масло в бане вспыхивает. Чтобы погасить огонь, баню накрывают асбестовой тканью. Ни воду, ни песок для тушения горящего масла применять нельзя.

Уровень нагреваемого вещества в сосуде, помещенном в масляную баню, должен совпадать с уровнем масла. При удалении сосуда из горячей бани его сначала держат над фарфоровой чашкой, чтобы масло могло стечь с его стенок, а затем кусочком фильтровальной бумаги снимают остатки масла и погружают для удаления последних масляных следов в CCl_4.

Нагрев до температуры выше 350 °С практически не выдерживает ни одна жидкость в качестве теплоносителя. Поэтому для таких температур применяют бани с расплавами солей (жидкосолевые бани) и с расплавами металлов и их сплавов (жидкометаллические бани).

Жидкосолевые бани используют тогда, когда нельзя воспользоваться жидкостными банями. Для жидкосолевых бань чаще применяют три смеси солей: *а*) смесь $BaCl_2$ (31%), $CaCl_2$ (48%) и NaCl (21%) с температурой плавления 430 °С и областью применения 580 – 700 °С; *б*) смесь $BaCl_2$ (50%), KCl (30%) и NaCl (20%), используемую в интервале температур 650 – 900 °С; *в*) смесь $BaCl_2$ (50%) и NaCl (50%) для температурного интервала 750 – 900 °С.

Смеси из нитритов и нитратов калия и натрия использовать для жидкосолевых бань не рекомендуют из-за опасности мгновенного воспламенения и взрыва при перегревании и попадании органических веществ.

Стеклянный сосуд нельзя сразу помещать в жидкий расплав солей – он лопнет. Чтобы этого не случилось, нагревают твердую смесь солей и одновременно в ней проплавляют углубление, в которое и помещают сосуд. Через это углубление жидкий расплав, образующийся на дне бани, сможет, омывая сосуд, вытекать на поверхность твердой массы. Углубление проплавляют герметичным электронагревателем, способным развивать необходимую температуру. По окончании работы сосуд немедленно удаляют из жидкого расплава и только после этого отключают нагрев бани.

Жидкометаллические бани применяют в тех случаях, когда требуется постоянство высокой температуры и нагревание небольших сосудов. Высокая теплопроводность жидких металлов и их сплавов позволяет автоматически регулировать температуру в зоне нагрева сосуда с точностью ±0,01 °С без какого-либо перемешивания расплава.

Чтобы предупредить прилипание металла к стеклу, стенки сосуда покрывают графитом и соскабливают металл стальной пластинкой с еще горячего сосуда, а затем вытирают его насухо

Таблица 21. **Теплоносители жидкометаллических бань**

Вещество	Состав	Температуры плавления, °С	Температуры кипения, °С	Область применения, °С
Висмут	Bi	271,4	1564	280 – 350
Олово	Sn	231,9	2620	250 – 400
Свинец	Pb	237,4	1745	250–400
Сплав Вуда	Bi (50%), Pb (25%), Sn (12,5%), Cd (12,5%)	65,5	765	70 – 300
Сплав Липовица	Bi (50%), Pb (26,7%), Sn (13,3%), Cd (10%)	70,0	–	70–300
Сплав Ньютона	Pb (44%), Bi (56)	125	–	140 – 300
Сплав Розе	Bi (50%); Pb (25%), Sn (25%)	93,7	–	100 – 300

шерстяной тканью или кусочком сукна. Недостаток таких бань – высокая плотность расплавов, вызывающая выталкивание сосуда из его среды, и окисляемость поверхности расплава на воздухе. Кроме того, металлы при высокой температуре начинают испаряться, а пары некоторых из них (свинец, кадмий) крайне ядовиты. В табл. 21 приведены металлы и их сплавы, применяемые в жидкометаллических банях.

Песочные и криптоловые бани содержат в качестве теплоносителя либо сухой мелкозернистый песок, либо угольную крошку с размером частиц 0,5 – 3,0 мм (криптол). Такие бани имеют электрический или газовый обогрев. Они значительно безопасней масляных бань и позволяют поднимать температуру нагревания сосудов до 500 – 800 °С. (В криптоловых банях можно развивать температуру до 1500 °С, если создать инертную атмосферу.)

Перед применением в металлическую баню насыпают песок или криптол слоем около 2 – 3 см, ставят сосуд, подлежащий нагреванию, а затем еще добавляют песок или криптол, располагая их вокруг нагреваемого предмета. Рядом с ним помещают термопару для контроля за температурой.

Розе Валентин (1736 – 1771) – немецкий аптекарь, исследователь легкоплавких сплавов.

Вуд Роберт Уильям (1898 – 1970) – американский физик.

Ньютон Исаак (1643 – 1727) – гениальный английский физик, заложивший основы классической механики и оптики.

Песочные бани, в отличие от криптоловых, прогреваются неравномерно, и при работе с ними трудно поддерживать более или менее постоянную температуру. Недостаток криптоловых бань – постепенное выгорание угольной крошки с образованием CO и CO_2; при этом остается зола, оплавляющая керамическую футеровку бани и защитные чехлы электронагревателей.

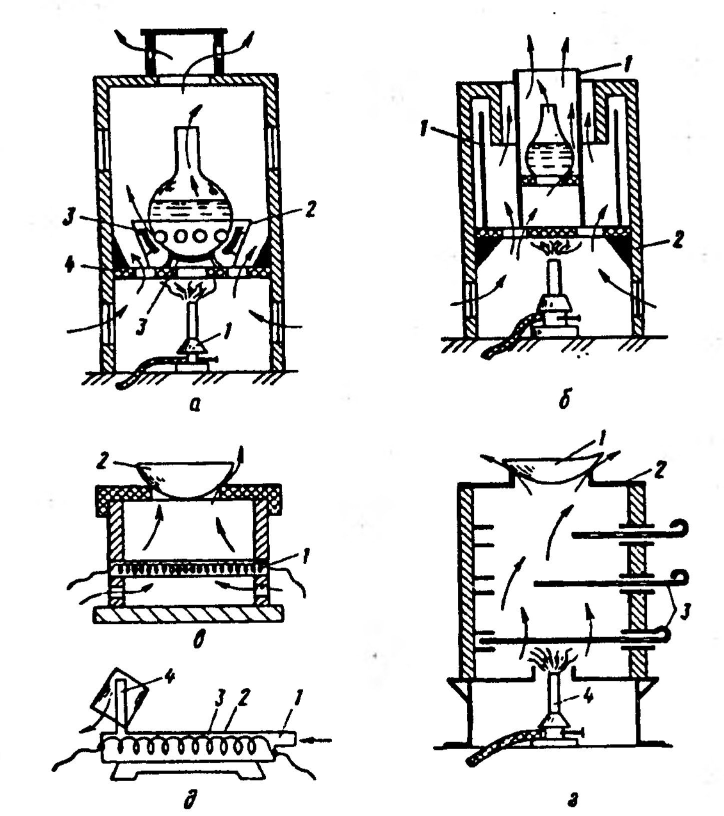


Рис. 111. Воздушные бани: с воронкой Бабо (*а*), с коаксиальными цилиндрами (*б*), простая (*в*) и Финкенера (*г*). Нагреватель воздуха (*д*)

Воздушные бани – бани, в которых теплоносителем является воздух, обладающий наименьшей теплопроводностью среди всех теплоносителей. Поэтому воздушную баню следует нагревать до более высоких температур при интенсивной циркуляции нагретого воздуха, чтобы передать нужное значение энергии нагреваемому объекту. Температуру в воздушных банях, как правило, не регулируют и используют их чаще всего для выпаривания растворов.

В воздушной бане с воронкой Бабо (рис. 111, *а*) воздух, нагретый газовой горелкой *1*, проходит через отверстия воронки Бабо *2*, между асбестовыми пластинками *3*. Нижняя жесткая перфорированная железная перегородка *4*, покрытая асбестом, защищает обогреваемый сосуд от открытого пламени горелки.

Воздушная баня, показанная на рис. 111, *б*, состоит из железных коаксиальных цилиндров *1*, находящихся внутри желез-

ного корпуса 2 с двойными стенками, пространство между которыми заполнено теплоизоляцией (см. разд. 6.12). Многократное перемешивание циркулирующего воздуха приводит к выравниванию температур в его различных частях вокруг и внутри цилиндра *1*.

Простейшая воздушная баня (рис. 111, *в*) позволяет поддерживать температуру нагреваемого объекта *2* в зависимости от мощности электронагревателя *1* на уровне 110 – 150 °С.

Воздушная баня Финкенера (рис. 111, *г*) очень удобна для выпаривания растворов. Она состоит из железного ящика *2* с полыми стенками, заполненными асбестовой ватой или шамотной крошкой (см. разд. 1.2). В верхней части бани сделаны круглые отверстия (конфорки) для размещения химической посуды *1* с растворами. В нижней части корпуса вырезано отверстие для газовой горелки *4*. В боковые прорези корпуса вставлены железные сетки *3*, закрепленные в металлических рамках. Вдвигая и выдвигая рамки, можно регулировать температуру нагрева химической посуды *1*.

Финкенер Рудольф Генрих (1834 – 1902) – немецкий химик-аналитик, директор Королевской аналитической лаборатории.

К воздушным баням можно отнести нагреватель воздуха для сушки посуды (рис. 111, *д*). Он представляет собой керамическую или кварцевую трубку *2*, внутри которой расположена спираль *3* из нихромовой проволоки. Через трубку *1* подают простым бытовым вентилятором воздух, выходящий через трубку *4*, держатель высушиваемой химической посуды. Через такой нагреватель воздух может проходить и без принудительного напора.

6.2. Газовые горелки

Известно много типов газовых горелок, но почти все они сконструированы по типу горелки Бунзена (рис. 112, *а*): природный газ или пропан из газовых баллонов поступает по трубке *4* через ниппель *2* и смешивается в камере *3* с воздухом, количество которого регулируют заслонкой *1*. Газ сгорает у отверстия горелки голубым пламенем. При недостаче воздуха появляется коптящее, светящееся пламя газа, более "холодное", чем несветящееся.

Горелка Теклю (рис. 112, *б*) имеет регулировочный винт *5* для увеличения или уменьшения подачи газа в горелку и диск *1*, перемещающийся вверх и вниз по нарезной трубке для регулирования притока воздуха в камеру *3* через ниппель *2*.

Горелка Меккера может иметь как поворачивающуюся гильзу *1* (рис. 112, *в*), так и диск *1* (рис. 112, *г*) для регулирования по-

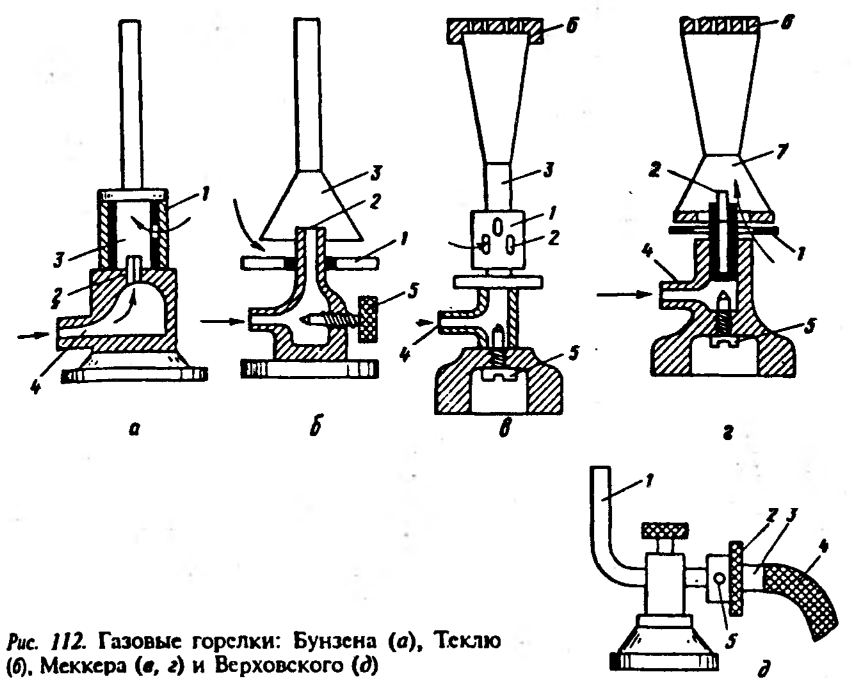


Рис. 112. Газовые горелки: Бунзена (*а*), Теклю (*б*), Меккера (*в*, *г*) и Верховского (*д*)

тока воздуха. Она снабжена винтом *5* для увеличения или уменьшения подачи газа в зависимости от его давления в сети. Регулировочный диск, как и дно камеры смешения *3* газа и воздуха, имеет сегментные отверстия, перекрывание которых позволяет регулировать поток воздуха в горелку. Снабжена горелка перфорированной металлической насадкой *6*.

Горелка Верховского (рис. 112, *д*) состоит всего из двух трубок: трубки *1*, на выходе из которой горит газ, и трубки *3*, имеющей выход, сплющенный с четырех сторон и играющий роль ниппеля. Трубка *3* имеет по окружности небольшую выпуклость, которая входит в бороздку трубки *1*, и при повороте трубки *3* последняя надежно зажимается в трубке *1*. Воздух в горелку поступает через два боковых отверстия в трубке *1*, прикрываемых поворачивающейся муфтой *2*, имеющей также два отверстия *5*.

Верховский Вадим Никандрович (1873 – 1974) – русский химик-методист, изобретатель многих лабораторных приборов.

При неправильном соотношении между количествами газа и воздуха, когда приток газа слишком мал, горение может распро-

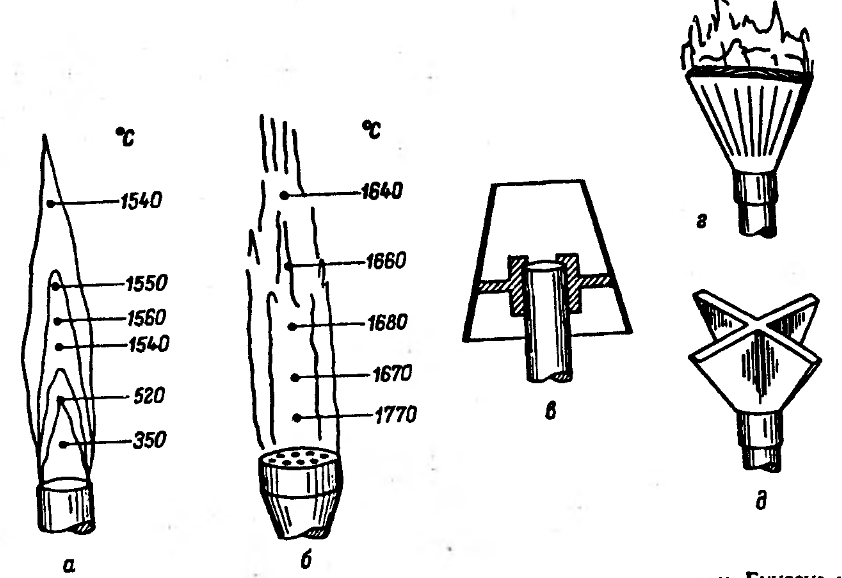


Рис. 113. Распределение температур в пламени газовых горелок Бунзена и Теклю (*а*), Меккера (*б*); насадки для горелок: колпачковая (*в*), "ласточкин хвост" (*г*) и крестообразная (*д*)

страниться внутрь горелки ("проскок пламени"). Это очень опасное явление: горелка сильно разогревается, резиновая трубка подвода газа плавится и воспламеняется, создается угроза пожара в лаборатории. В этом случае следует немедленно прекратить подачу газа в горелку. Проскок пламени означает, что скорость его распространения в газо-воздушной смеси стала больше скорости движения самой смеси через выходное отверстие горелки. Скорость распространения пламени в газо-воздушной смеси значительно возрастает с повышением температуры, поэтому нередко наблюдается проскок пламени у хорошо отрегулированной горелки после долгой ее работы в горячем пространстве, например в воздушных банях (см. рис. 111) или при огораживании горелки со всех сторон асбестовым листом.

Пламя газовой горелки Бунзена или Теклю имеет несколько температурных зон: от 300 до 1540 °С (рис. 113, *а*). В нижней части пламени от 300 до 520 °С происходит неполное сгорание газа (восстановительная зона). В верхней части пламени достигается наиболее высокая температура (окислительная зона), и поэтому нагреваемый предмет не следует глубоко опускать в пламя горелки, нагревать его надо в верхней трети пламени. Пламя горелки Меккера (рис. 113, *б*) имеет по всей своей высоте практически одну зону с температурой от 1640 до 1770 °С.

Наибольшая температура в таком пламени развивается сразу над дырчатой металлической насадкой.

Для защиты пламени от движения воздуха рекомендуют надевать на верхнюю часть трубки горелки жестяной или асбестовый конический колпачок (рис. 113, *в*). Для горелки Меккера такая защита не требуется, так как ее головка снабжена насадкой из никелевой сетки *б* (см. рис. 112), не допускающая проскока пламени внутрь горелки.

Перед зажиганием горелки следует сначала открыть газовый кран, а затем, выждав 2 – 3 с, пока газ вытеснит воздух из шланга и внутренней полости горелки, зажечь и сразу же отрегулировать доступ в нее воздуха до получения несветящегося пламени.

Для придания пламени нужной формы на горелку надевают соответствующую насадку. В частности, насадку "ласточкин хвост" (рис. 113, *г*) применяют при сгибании стеклянных трубок (см. разд. 1.1), а крестообразную насадку (рис. 113, *д*) используют для более равномерного нагревания сосудов с широким дном на голом пламени.

Расход газа на одну газовую горелку составляет 0,16 – 0,32 $м^3/ч$, а допустимое давление газа в сети для нормальной работы горелки должно находиться в интервале от 30 до 160 торр (4000 – 22000 Па).

6.3. Жидкостные горелки и твердое горючее

В жидкостных горелках, используемых в настоящее время в лабораториях, основным горючим является этанол C_2H_5OH, поэтому их часто называют "спиртовками" (рис. 114). Этанол, а также метанол дают при сгорании бледно-голубое почти несветящее пламя с относительно низкой температурой порядка 800 – 1000 °С.

У спиртовок должен быть хорошо притертый колпачок *1*, предотвращающий испарение спирта у неработающих горелок. Фитиль *3* готовят из некрученых хлопчатобумажных нитей (фитили из ваты и марли дают плохое пламя). Фитиль должен свободно проходить через металлическую трубку или плоскую коробку *2*.

Для устранения колебаний пламени на головку "спиртовки" надевают цилиндр *4* из металлической сетки, верхний срез которой дожен находиться на уровне 2/3 высоты пламени. Пламя, защищенное такой сеткой, почти не колеблется и нагревает сосуд гораздо быстрее и равномернее. Самая горячая часть пламени – верхняя его треть. При гашении спиртовки не следует дуть на пламя, а надо прикрыть его колпачком.

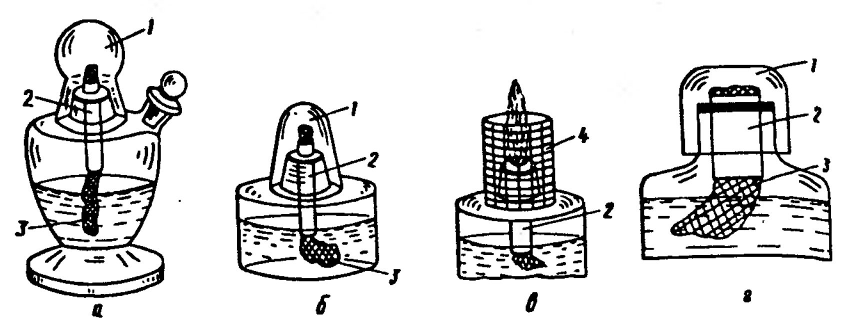


Рис. 114. Спиртовые горелки: с боковым тубусом (*а*), обычная (*б*), с железной сеткой (*в*) и Виолетта (*г*)

Когда спиртовую горелку применяют для сгибания стеклянных трубок (см. разд.1.1), фитиль *3* (рис. 114, *г*) делают плоским. Такие спиртовки называются горелками Виолетта. Они довольно просты и могут быть изготовлены в любой лаборатории.

Керосиновые и бензиновые горелки в современных химических лабораториях почти не используют.

В студенческих и школьных лабораториях при отсутствии газа и спирта применяют "сухой" или "твердый спирт". Сухой спирт представляет собой смесь уротропина [гексаметилентетрамина $(CH_2)_6N_4$] с небольшим количеством парафина. Это горючее дает желтовато-голубое пламя, почти не оставляя золы после сгорания. Как горючее сухой спирт очень удобен: легко воспламеняется, легко гаснет, если закрыть горящую таблетку тиглем. При использовании таблетки сухого спирта кладут на керамическую плитку, железную пластинку или лист асбеста.

Твердый спирт можно приготовить в любой химической лаборатории. Для его получения к 170 мл абсолютного этанола приливают 10 мл концентрированного водного раствора ацетата кальция $Ca(CH_3COO)_2$. Смесь почти мгновенно затвердевает в полупрозрачную массу, похожую на обычное мыло. Из нее можно вырезать кубики твердого спирта. При зажигании кубики прекрасно горят.

6.4. Инфракрасные излучатели

Электрические инфракрасные излучатели (ИК-излучатели) - источники тепловой радиации, в которых электрическая энергия преобразуется в световую с длиной волны от 0,8 до 15 мкм.

Для упаривания растворов и высушивания порошков применяют трубчатые ИК-излучатели *1* (рис. 115, *а*, *б*), часто размещаемые в отражательных чашах *2* из непрозрачного кварца или огнеупорной керамики. Кварцевая трубка *1* содержит нихромовую или вольфрамовую спираль (табл. 22, см. ниже), навитую на

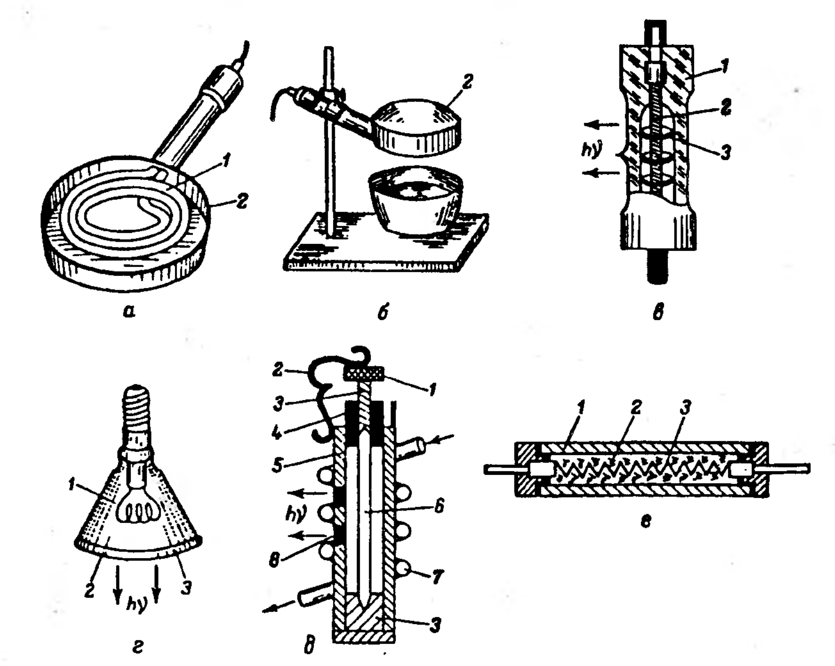


Рис. 115. Инфракрасные излучатели: спиралевидный (*а*, *б*), галогенный (*в*), ламповый (*г*), силитовый (*д*) и ТЭН (*е*):

д: *1* – электрические контакты; *2* – прижимная пружина; *3* – алюминиевый электрод; *4* – электроизолятор; *5* – латунный цилиндр; *6* – силитовый стержень; *7* – медная трубка с проточной водой; *8* – окно для выхода излучения

тонкий кварцевый стержень. При пропускании тока спираль раскаляется до 900 – 1200 °С и излучает тепловой поток энергии с максимумом в области 2 – 3 мкм.

Для нагревания потоков газа или жидкости в стеклянных трубках применяют галогенные трубчатые лампы (рис. 115, *в*), которые размещают вокруг нагреваемой зоны в параболических отражателях. Галогенная лампа содержит вольфрамовую спираль *2*, размещенную в кварцевом корпусе *1* внутри вольфрамового держателя *3*, в среде аргона с небольшой добавкой иода. Иод обеспечивает возвращение испаряющегося вольфрама на раскаленную спираль в результате цикла

$$W_{(г)} + I_{2(г)} \xrightarrow{t_1} WI_{2(г)} \xrightarrow{t_2} W_{(к)} + I_{2(г)};\ t_2 > t_1,$$

который предотвращает оседание вольфрама на стенках трубки и ее помутнение. Диаметр трубок таких излучателей 10 – 12 мм, а длина составляет 375 – 750 мм при мощности от 0,5 до 20 кВт. Более 90% излучения галогенных ламп приходится на область

спектра от 0,8 до 3,0 мкм с максимумом, приходящимся на 1 мкм.

Ламповые ИК-излучатели (рис. 115, *г*) содержат вольфрамовую нить накаливания *1*, покрытую карбидом тантала для увеличения доли излучения в ИК-области спектра. Внутренняя поверхность стеклянной колбы *2* лампы покрыта пленкой алюминия для отражения теплового излучения и концентрирования его в нужном направлении, через ребристый рассеиватель *3*. Максимум излучения таких ламп падает на область 1,2 – 1,3 мкм.

Определенные зоны в приборах и участки порошкообразных веществ можно нагревать ИК-излучателями с карборундовым (см. разд. 6.6) нагревателем (рис. 115, *д*). Карборундовый (силитовый, глобаровый) стержень *6* нагревают при пропускании через него тока до 1000 – 1200 °C. Если стержень покрыт слоем ThO_2, то его рабочую температуру можно поднять до 1900 – 2000 °C. Поток квантов энергии $h\nu$ излучатель выбрасывает через окна *8* в требуемом направлении. Максимум излучения карборундового стежня лежит в области 4 – 12 мкм.

Когда по тем или иным причинам свет при нагревании объекта противопоказан даже в ИК-области спектра, применяют "темные" ИК-излучатели с керамическими или металлическими оболочками. В керамических излучателях источником тепловой радиации является трубка, изготовленная из термостойкого материала (спеченные оксиды магния, циркония, алюминия, силицид магния и др.). Внутри трубки располагают нагревательную спираль. Температура поверхности керамических ИК-излучателей лежит обычно в пределах 500 – 800 °C.

ИК-излучатели с металлической оболочкой (ТЭН-ы) представляют собой металлическую трубку *1* (рис. 115, *е*), изготовленную из нержавеющей стали, меди, алюминия, латуни и другого металла, заполненную электроизоляционной массой *2*, внутри которой находится электронагреватель *3*. Трубка *1* может иметь спиралевидный, петлевидный вид. Максимум излучения у ТЭН-ов приходится на 4 – 5 мкм, а мощность их достигает 0,05 – 25 кВт.

Тепловые ИК-излучатели позволяют осуществлять быстрый перенос энергии в форме теплоты к нагреваемому объекту. Применяют ИК-излучатели для выпаривания растворов, высушивания порошкообразных веществ и пленочных покрытий. Степень нагрева объекта при помощи ИК-излучателей может колебаться от 40 до 200 °C. Скарость испарения жидкой фазы регулируют, изменяя мощность ИК-излучателя и расстояние его от поверхности нагреваемого вещества или раствора.

Поглощение ИК-излучения поверхностью зависит от ее окраски и падает в ряду: черная > синяя > зеленая > желтая > белая. Черные и серые порошки при прочих равных условиях высыхают быстрее светлых. Окрашенные поверхности принимают ИК-излучение на небольшую глубину. С такой поверхности интенсивно испаряется жидкая фаза, тогда как остальная часть вещества остается менее нагретой. Водные растворы и растворы бесцветных веществ в органических растворителях сравнительно прозрачны для ИК-излучения. Поэтому упаривать бесцветные растворы следует в сосудах с черной внутренней поверхностью. В этом случае Ик-излучение проникает почти до дна сосуда и нагревает его, а следовательно, и всю массу раствора.

Очень удобны ИК-излучатели для нагревания труднодоступных частей лабораторных установок. Тепловые лучи проникают через стеклянные стенки к нужному узлу и нагревают его.

6.5. Электрические плитки, трубчатые электронагреватели закрытого типа, колбонагреватели и токопроводящие пленки

Электрические плитки с закрытым электронагревательным элементом (рис. 116, *а, б*) часто применяют в химических лабораториях. Верхняя часть *1* таких плиток, закрывающая проволочное сопротивление, должна быть устойчива к действию химических реагентов. Ею может быть плита или диск из кварца, огнеупорной керамики, графита, стеатита (силиката магния) и других подобных материалов (см. разд. 1.2).

Простую и надежную электрическую плитку Степина (рис. 116, *в*) можно изготовить самим во многих лабораториях. У нее поверхность нагрева *1* представляет собой диск из графита, в который вставлен графитовый цилиндр, имеющий спиралевидное углубление для нихромовой проволоки – электронагревателя *4*. Углубление перед размещением проволоки покрывают слоем *6* устойчивой к нагреву электроизоляции (оксид магния, стеатит, вермикулит и т. п.). Цилиндр со спиралью погружают в кварцевый стакан *3*, окруженный теплоизоляцией *5* (см. разд. 6.12). Нагрев такой плитки регулируют автотрансформатором, расположенным отдельно.

Степин Борис Дмитриевич (р. 1922) – русский химик-неорганик, один из основоположников технологии производства особо чистых неорганических веществ.

Трубчатые электронагреватели имеют самую разнообразную конструкцию. Некоторые из них представлены на рис. 117. Про-

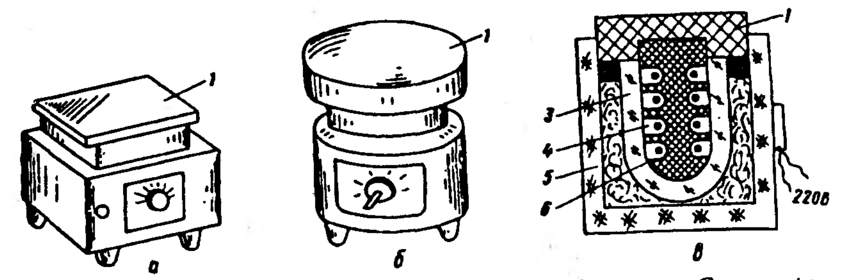


Рис. 116. Электрические плитки фирмы "Aldrich" (*а, б*) и плитка Степина (*в*)

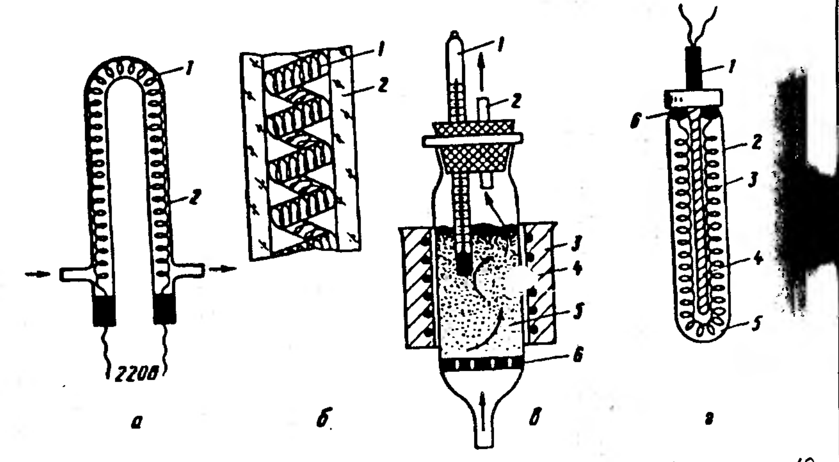


Рис. 117. Трубчатые электронагреватели: для газа (*а*), с двойной спиралью (*б*), съемный (*в*) и Степина (*г*):

в: *1* – термометр; *2* – трубка; *3* – съемная нагревательная рубашка; *4* – нихромовая проволока; *5* – крупнозернистый порошок; *6* – перфорированное дно

волочное сопротивление в трубчатых электронагревателях может иметь форму простой спирали *1* (рис. 117, *а*) с диаметром несколько меньшим, чем внутренний диаметр трубки *2*. Иногда проволочное сопротивление вводят в трубку *2* в форме двойной *1* (рис. 117, *б*) или треугольной спирали.

Проволока, намотанная на трехгранный стержень, после снятия с него будет иметь треугольные витки, которые касаются трубки лишь в отдельных точках и не перегревают ее так, как перегревает круглое проволочное сопротивление. Однако снять спираль с трехгранной оправки очень трудно.

Реакционные трубки часто нагревают съемными электрическими рубашками *3* (рис. 117, *в*), изготовленными из асбеста. Такие рубашки выдерживают температуру, не превышающую 400 – 500 °С. При более высокой температуре раскаленная проволока *4*, соприкасаясь с окружающим ее асбестом, вызывает его подплавление, что в свою очередь разрушает металл проволоки.

Для изготовления рубашки из листового асбеста (см. разд. 1.2) вырезают два прямоугольника длиной, равной длине нагревательной рубашки, а шириной, несколько большей длины внешней окружности реакционной трубки. Вырезанные полоски асбеста размачивают в воде, реакционную трубку или обрезок стеклянной трубки с диаметром, равным диаметру реакционной трубки, обертывают двумя слоями фильтровальной бумаги и на нее накладывают один из листов намоченного асбеста. Шов между краями листа замазывают асбестовой кашицей и затем наматывают проволочное сопротивление. В таком виде трубку высушивают в сушильном шкафу (см. разд. 6.10) и обертывают второй полоской намоченного асбеста. Шов также замазывают асбестовой кашицей, а всю рубашку плотно обматывают бинтом и высушивают в сушильном шкафу. После высыхания удаляют бинт, рубашку снимают с трубки и удаляют слой фильтровальной бумаги. Концы проволочного сопротивления присоединяют к автотрансформатору и нагревают током при постепенном повышении напряжения. Остаточная вода из асбеста испаряется, а приставшая фильтровальная бумага обугливается. После этой операции асбест становится твердым и прочным. Наружную поверхность рубашки покрывают слоем алюминиевого лака, чтобы предотвратить обдирание асбеста во время эксплуатации рубашки.

К трубчатым электронагревателям относят и нагреватели погружного типа, одна из конструкций которых, предложенная Степиным, приведена на рис. 117, *г*. Длина запаянной с одного конца кварцевой трубки *2* может быть различной в зависимости от размера сосуда, в котором этот нагреватель располагают. Нихромовую спираль *3* после размещения вокруг кварцевой перегородки *4* в трубке засыпают порошком *5* огнеупорного материала (ZrO_2 с добавкой 5% CaO, MgO, шамотный порошок и т. п.). Поверхность порошка закрывают огнеупорной замазкой *6* (диабазовой, асбестобариевым силикатом и т. п., см. разд. 1.7) Электрический ввод – кварцевая трубка, в которой проводники залиты той же огнеупорной замазкой.

Такой нагреватель может развивать на своей поверхности температуру до 600 – 700 °С. Используют его в тех узлах лабораторных установок, где применение других видов электронагревателей невозможно.

Трубки изготавливают из стекла марок "пирекс" (до 520 °С), "супремакс" (до 700 °С) и кварцевого стекла (до 800 °С). При более высокой температуре кварц начинает хорошо проводить электрический ток. Если же проволочное сопротивление непосредственно не контактирует с трубкой, то кварц используют до 1500 °С. Очень хорошим изолятором для проволочного сопротивления служат изделия из стеатита (силиката магния), оксида магния и диоксида циркония (см. разд. 1.2).

При выборе проволочного сопротивления (табл. 22) следует учитывать температурный предел нагревания рабочего прост-

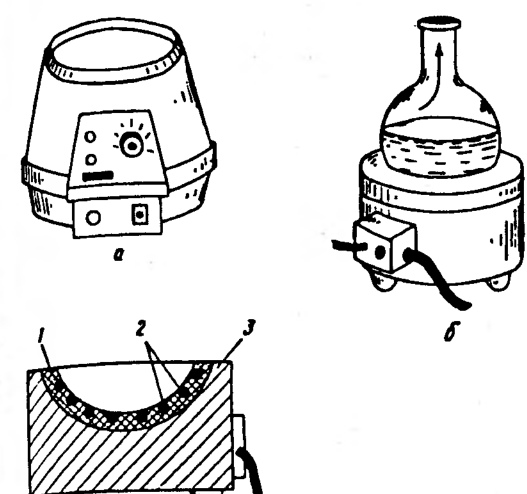
Таблица 22. **Удельное электрическое сопротивление ρ некоторых металлов и сплавов**

Металл или сплав	Состав	$\rho \cdot 10^4$, Ом·см (при 20 °С)	Допустимая температура нагрева, °С
Вольфрам	W	0,055	2000
Молибден	Mo	0,055	1500
Платина	Pt	0,100	1500
Сплав платины и родия	Pt (70%), Rh (30%)	–	1700
Мегапир (хромаль)	Fe (65%), Cr (30%), Al (5%)	1,40	1300
Кантал	Fe (60%), Cr (20%), Al (5%), Co (1,5 – 3,0%)	1,45	1300
Фехраль	Fe (80%), Cr (15%), Al (5%)	1,00	850
Нихром	Ni (80%), Cr (20%)	1,10	1150
Алюминиевая бронза	Cu (93%), Al (7%)	0,142	450
Константан	Cu (54%), Ni (46%)	0,50	400
Манганин	Cu (86%), Mn (12%), Ni (2%)	0,43	300
Никелин	Cu (67%), Ni (30 – 31%), Mn (2 – 3%)	0,40	300

ранства. Температура проволочного сопротивления всегда будет выше этого предела.

Электронагреватели с проволокой из вольфрама и молибдена дают самую высокую температуру, но их можно использовать только в восстановительной атмосфере или в вакууме. В присутствии CO_2, CO, N_2, пара S_8, влаги и O_2 проволоки из вольфрама и молибдена при высоких температурах быстро разрушаются из-за образования сульфидов и летучих оксидов. Поэтому такие проволочные сопротивления помещают в атмосферу сухого водорода или в смесь азота с 25%-ми водорода, более безопасную в обращении, рекомендуют также применять пар метанола или этанола как среду для раскаленных вольфрамовой и молибденовой проволок. Подобно термопарам срок службы проволочных сопротивлений быстро снижается с уменьшением диаметра проволоки. В частности, нихромовая проволока (см. табл. 22) диаметром 0,3 мм при температуре 1000 °С служит не более 500 ч.

Колбонагреватели. Для нагревания круглодонных колб применяют электрические колбонагреватели (рис. 118), имеющие полусферическое или конусообразное углубление из термостойкой керамики, под которым расположена нихромовая спираль. Проволочное электрическое сопротивление *2* (рис. 118, *в*) может быть и открытым, расположенным снаружи керамики *1*. Такие колбонагреватели не следует применять для работ с легко воспламеняющимися жидкостями.



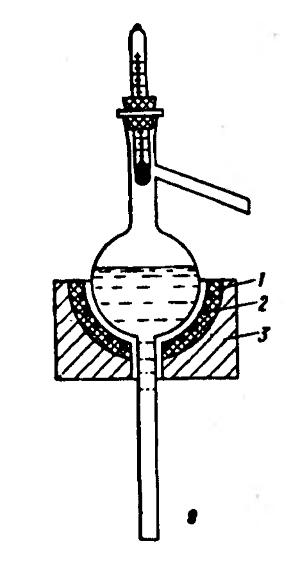


Рис. 118. Колбонагреватели фирмы "Aldrich" (США) с электромагнитной мешалкой (*а*) и обычный (*б*). Разрез колбонагревателей (*в, г*)

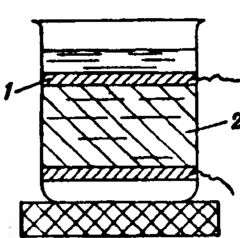


Рис. 119. Стакан с токопроводящим покрытием

Керамическая полусфера окружена снизу теплоизоляцией *3* (рис. 118, *в, г*). Для колб Вюрца (см. рис. 23), имеющих снизу питающую трубку (см. рис. 118, *г*), производят колбонагреватели с донным отверстием. У колбонагревателей фирмы "Aldrich", США (рис. 118, *а, б*) и ряда других фирм в корпус вмонтировано устройство для регулирования температуры и приведения в действие магнитной мешалки.

Токопроводящие пленки. К электронагревателям, имеющим непосредственный контакт с сосудом, следует отнести и токопроводящие пленки, наносимые на внешнюю поверхность сосуда (рис. 119).

Токопроводящая прозрачная пленка *2*, состоящая из диоксида олова SnO_2 с включениями мельчайших частиц олова, образуется при обработке внешней поверхности сосуда паром $SnCl_2$ в присутствии воздуха при 375 – 420 °С или при опрыскивании нагретого до 580 °С сосуда спиртовым раствором $SnCl_4$. После остывания на границу токопроводящего слоя наносят серебряную пасту в виде полоски *1* для присоединения электропровода. Состав пасты: 10 г порошка серебра, 0,25 г канифоли и 1 г скипидара. Сосуд с нанесенной контактной полоской выдерживают 1 ч в муфельной печи при 580 °С.

Токопроводящее покрытие имеет удальное электрическое сопротивление от 100 до 500 Ом · см и обладает устойчивой электропроводностью при нагревании до 300 – 350 °С. На токопроводящую пленку можно накладывать переменный и постоянный ток плотностью до 100 А/мм². Толщина пленки составляет от 0,5 до 2,0 мкм, что практически не сказывается на прозрачности стекла. При работе с такими пленками удобно наблюдать все превращения вещества в процессе его нагревания. К достоинствам пленки надо отнести также ее устойчивость к разбавленным растворам кислот (кроме HF), органическим растворителям и влаге атмосферы.

Токопроводящие пленки получают и из нитрида титана TiN_x, обрабатывая нагретую поверхность термостойких стеклянных сосудов смесью хлорида титана $TiCl_4$ и аммиака NH_3. Токопроводящая пленка из нитрида титана устойчива при нагревании на воздухе до 250 °С, а в восстановительной атмосфере – до 900 - 1000 °С, не разрушается она и в воде.

Не надо забывать, что токопроводящий слой – открытый электропроводник и прикасаться к нему руками, когда включен электрообогрев, нельзя. Для регулирования степени нагрева сосуда с токопроводящим покрытием его присоединяют к автотрансформатору или автоматическому устройству по регулированию силы тока по показаниям датчика, следящим за изменениями температуры в среде нагреваемого вещества.

6.6 Электропечи

Электропечи подразделяют на муфельные, трубчатые, тигельные, шахтные и криптоловые.

Муфельные печи (рис. 120, *а, б, г*) – это электропечи с горизонтально расположенной камерой нагрева *1* (муфелем), изготовленной из огнеупорного материала (см. разд. 1.2), обладающего достаточной теплопроводностью и устойчивостью к изменениям температуры. На внешней поверхности муфеля размещают электронагревательный элемент *2* (см. рис. 120, *б*) в виде проволочного или ленточного сопротивления, вокруг которого находится теплоизоляция *4*. Контроль за температурой в муфеле осуществляют при помощи термопары *3*. Допустимые температуры нагревания муфельных электропечей приведены в табл. 22 и зависят от материала электросопротивления. Среди приведенных в табл. 22 материалов особенно ценными являются мегапир, кантал и нихром, сопротивления которых почти не зависят от температуры.

При перегреве печи с последующим ее охлаждением проволока из сплавов железа, хрома, никеля и алюминия рвется и может даже рассыпаться в порошок.

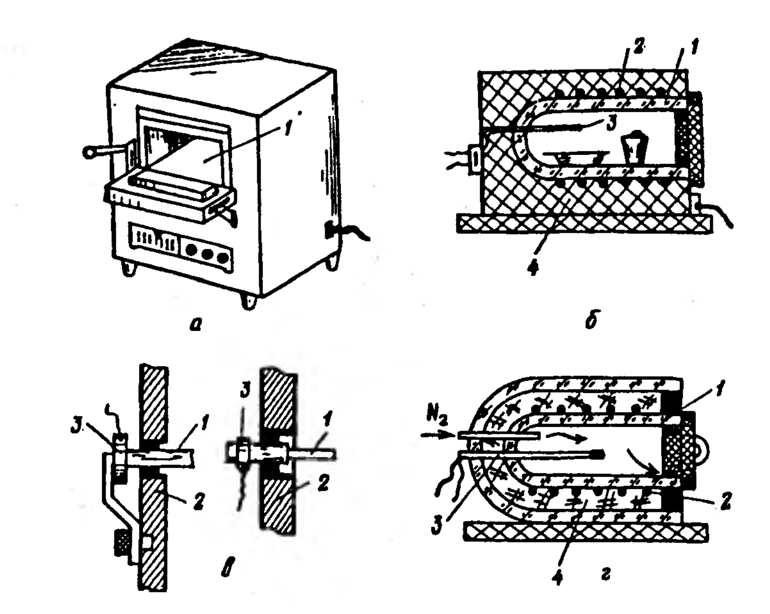


Рис. 120. Муфельные печи: общий аид (*а*); схема устройства (*б*); крепление силитовых стержней (*в*) и печь Степина (*г*)

Все теплоизолирующие материалы (см. разд. 6.12) при высоких температурах проводят электрический ток, но постоянный ток вызывает их электрохимическое разложение, которое приводит к разрушению проволочного сопротивления. Поэтому для нагревания муфельных печей применяют почти всегда переменный ток. Кроме того, при температурах выше 1500 °С химическая активность керамических и теплоизоляционных материалов становится настолько значительной, что они начинают реагировать друг с другом и становятся проницаемыми для газов.

Обычно муфельные печи позволяют развивать температуру от 250 до 1150 °С с точностью ее поддержания ±20 °С. Время прогревания муфеля до 1100 °С составляет примерно 2 ч.

Помимо проволочных сопротивлений для нагрева муфеля применяют стержни из силита (карборунда, глобара) и стержни Нернста. Силит (карборунд, глобар) – это спеченная при 1500 °С в атмосфере азота масса, содержащая карбид SiC и диоксид кремния SiO_2. Стержни Нернста – спеченная смесь, состоящая из диоксида тория ThO_2 (90%) и триоксида диитттрия Y_2O_3 (10%). Стержни из силита и стержни Нернста обладают достаточной механической прочностью и химической стойкостью. Удельное электрическое сопротивление силитового стержня составляет $1 \cdot 10^{-7}$ Ом · см, а стержня Нернста – 5 ×

$\times 10^{-7}$ Ом · см. Стержни Нернста и силитовые стержни позволяют развивать в муфельных печах температуры, равные соответственно 2000 и 1400 °С. Стержни располагают внутри муфеля в специальных углублениях. Печи с такими нагревателями легко вывести из строя, если при разогреве стержней через несколько минут не уменьшить силу тока, так как их сопротивление с увеличением температуры резко падает, а при более высоких температурах остается почти постоянным. Силитовые стержни с течением времени стареют, причем их сопротивление увеличивается. Кроме того, температуру в муфеле доводить до предельных значений не рекомендуют: наступает взаимодействие стержней с парами воды, кислородом и азотом воздуха, что приводит в течение 10 ч к их разрушению.

Чтобы контакты *3* стержней *1* не слишком сильно нагревались, их делают утолщенными (рис. 120, *в*) и теплоизолируют от накаленной стенки муфеля *2* или уменьшают сопротивление концов добавлением при формовке стержней в массу концов различных добавок. При нагревании от 1200 до 1400 °С полые электрические контакты стержней присоединяют к системе водяного охлаждения.

Нернст Вальтер Фридрих Герман (1864 – 1941) – немецкий физик. Он открыл в 1906 г. третий закон термодинамики, лауреат Нобелевской премии.

Для высокотемпературной обработки небольших количеств чистых веществ применяют малогабаритные кварцевые муфельные печи Степина (см. рис. 120, *г*), позволяющие создавать в нагреваемом пространстве инертную или восстановительную атмосферу. Конструкция подобной печи понятна из приведенного рисунка (обозначения такие же, как и для рисунка 120, *б*), только муфель *1* кварцевый, а наружный кожух – керамический).

Трубчатые печи представляют собой открытые с двух концов керамические или кварцевые трубы, на которые намотано проволочное сопротивление (рис. 121). Трубчатые печи могут быть горизонтальными, вертикальными и наклонными. Есть печи, которые можно поворачивать и устанавливать под нужным углом. Небольшие трубчатые печи делают разъемными, двухстворчатыми. Они нужны для проведения некоторых аналитических работ.

Трубчатые печи с проволочным сопротивлением из мегапира или кантала (см. табл. 22) рассчитаны на температуру внутри рабочей полости 1200 – 1250 °С. Заметим, что температура внутри печи всегда на 50 – 100 °С ниже, чем температура самого проволочного сопротивления.

Чем длиннее труба и чем меньше ее диаметр, тем больше зона равномерного нагрева. Печь с широкой и короткой трубой

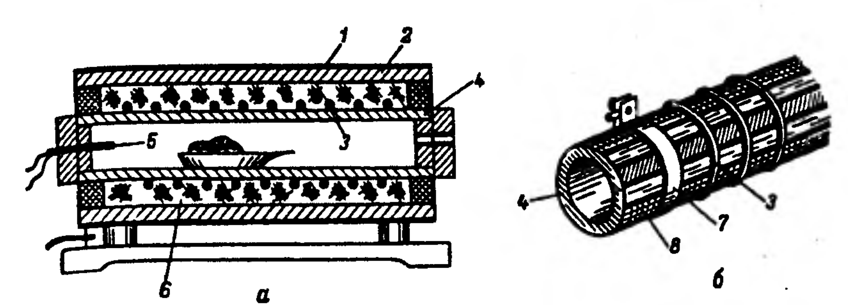


Рис. 121. Устройство трубчатой печи (*а*) и крепления ее выводов (*б*)

обладает значительной разностью температур между серединой и концами трубы.

Мощные трубчатые печи никогда не включают в сеть сразу, а вводят сначала сопротивление реостата и повышают температуру печи постепенно, стараясь, чтобы печь нагрелась на 400 – 500 °С в течение не менее одного часа. Такой же режим ввода печи в работу соблюдают и для муфельных электропечей. После достижения указанной температуры можно без опасения вывести реостат и довести печь до максимально возможной для нее температуры. При резком же повышении температуры из-за местных перегревов разрушается керамическая труба.

Выключение трубчатой и муфельной печей производят сразу, выведя реостат и отключая сеть, так как остывание большой массы керамики и теплоизоляции протекает медленно.

В любой химической лаборатории можно создать портативную трубчатую печь для нагрева до 400 – 600 °С, обмотав нихромовой проволокой *3* (рис. 121, *а*, *б*) кварцевую трубку *4* нужного диаметра. Проволоку наматывают на 3 – 4 узкие полоски *8* из асбестовой бумаги, приклеенные к трубке по ее длине жидким стеклом. В начале и в конце обмотки 3 – 4 витка проволоки наматывают вплотную, закрепляя конец ее под винтом в медном или латунном хомуте *7*. После обмотки на проволоку наматывают увлажненный тонкий лист асбеста в несколько слоев толщиной 40 – 50 мм или толстый асбестовый шнур. Теплоизолятором *6* может служить асбестовая крошка или стекловата (см. разд. 6.12).

В такой трубчатой печи не следует развивать температуру выше 800 °С, так как асбест при таком нагреве образует с нихромовой проволокой легкоплавкие шлаки, быстро приводящие печь в негодность.

Температуру трубчатой печи регулируют по показаниям термопары *5* (см. разд. 5.6) или термометра сопротивления (см. разд. 5.4), размещенными либо непосредственно внутри трубки,

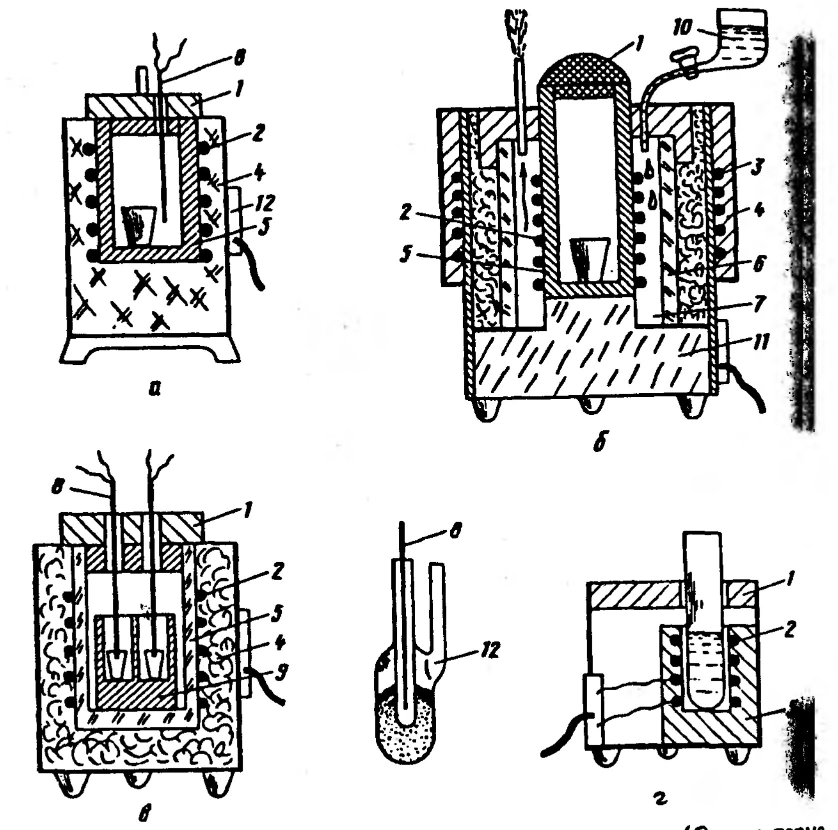


Рис. 122. Тигельные печи: обычные (*а*), высокотемпературные (*б*), для термографии (*в*) и школьные (*г*):
1 – крышка; *2,3* – проволочное сопротивление; *4* – теплоизоляция; *5, 6.*– керамические цилиндры; *7* – кольцевое пространство; *8* – термопара; *9* – металлический блок; *10* – устройство подачи этанола; *11* – огнеупорное основание; *12* – сосуды Степанова

либо под электронагревателем, ближе к центру трубки. Температура в трубчатых печах неодинакова по всей длине трубки, поэтому нагреваемый объект надо помещать вблизи датчика температуры. Снаружи трубчатой печи находится керамическая труба *2*, закрытая железным кожухом *1*.

Тигельные печи имеют вертикальное расположение керамического цилиндрического муфеля со съемной керамической крышкой, обычно составленной из двух половинок для введения одной или двух термопар (рис. 122, *а*). Высокотемпературные тигельные печи делают каскадными (рис. 122, *б*) с двумя нагревателями – наружным *3* и внутренним *2*. В тигельной печи с молибденовым проволочным сопротивлением *2* можно развивать температуру до 1100 – 1500 °С. При более высоких температурах керамические огнеупорные материалы, из которых готовят нагревательные камеры *5*, становятся легко проницаемыми для газов, и поэтому молибденовая проволока быстро перегорает. Молибденовый нагреватель размещают по цилиндру *5* в кольцевом пространстве *7*, куда для создания восстановительной атмосферы подают по каплям этанол из приспособления *10*.

Этанол начинают вводить в печь тогда, когда температура в ней достигнет 350 – 400 °С. Поступление спирта по каплям в кольцевое пространство регулируется краном. Омывая молибденовую проволоку (диаметр 0,5 – 1,0 мм), пар спирта выходит из печи через трубку и поджигается. По размеру пламени судят о потоке пара спирта. Расход этанола составляет 100 – 150 мл/ч. Только после того, как начал гореть спирт, включают печь на полную ее мощность. Внутренний цилиндр *5* ("жаровая труба") готовят из алунда Al_2O_3, а тепловой изоляцией *4* служит оксид магния. Наружный нагреватель выполняют из нихромовой проволоки.

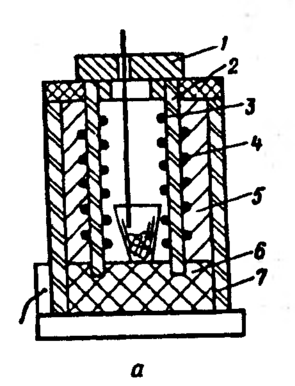
Тигельную печь широко применяют в термографии. В этом случае в нее опускают металлический блок *9* (рис. 122, *в*) с двумя гнездами, в которых располагают либо тигли, либо сосуды Степанова *12* с исследуемым веществом и эталоном (прокаленные оксиды алюминия или магния). Температура вещества контролируется с помощью термопары *8* (см. разд. 5.6). Сосуд Степанова готовят из термостойкого стекла для навесок 3 – 4 г. Правый отросток сосуда служит для его загрузки, создания в нем вакуума либо для введения инертного газа. После этих операций отросток запаивают. Термопару вставляют в левый отросток-карман.

Степанов Николай Иванович (1879 – 1938) – русский физикохимик.

Металлический блок необходим для выравнивания температуры вокруг тиглей или сосудов Степанова. В противном случае неравномерность нагрева скажется на результатах исследования. Главным требованием, предъявляемым к тигельным печам, применяемым в термографии, является возможность равномерного подъема температуры и регулирования скорости нагрева.

Небольшие тигельного типа школьные нагревательные печки для пробирок (рис. 122, *г*) очень удобны для проведения лабораторных работ. Они содержат открытую нагревательную спираль *2* в углублениях фарфорового цилиндра *5*, состоящего из двух половинок.

Располагая проволокой из платины и из сплава платины с родием, можно изготовить почти в любой лаборатории простую каскадную высокотемпературную тигельную печь.



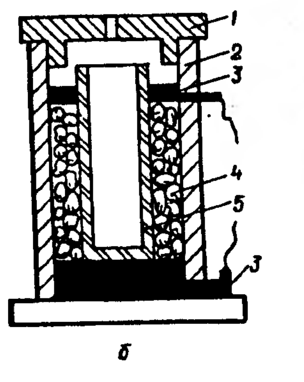


Рис. 123. Каскадная (*а*) и криптоловая (*б*) тигельные печи

В качестве внутреннего нагревателя *3* в такой печи (рис. 123, *а*) применяют проволоку из сплава платины с 20% родия, который менее подвержен распылению при высокой температуре, чем чистая платина. Наружный нагреватель *4* – платиновая проволока.

Внутренний нагреватель изготавливают следующим образом. Из дерева вытачивают болванку диаметром 40 мм и высотой 150 мм, распиливают ее пополам и между половинками вставляют планку толщиной 3 – 5 мм, после чего болванку связывают и покрывают фильтровальной бумагой. Затем на болванку наматывают проволоку *3* диаметром 0,5 мм с расстоянием между витками 2 мм. Обмазку делают из тестообразной массы, состоящей из оксида магния MgO или циркония ZrO_2 с добавкой 1 – 2% декстрина. Толщина обмазки нагревательной спирали 40 – 70 мм. Обмазке дают высохнуть при комнатной температуре, после чего вынимают планку, а за ней – половинки болванки, осматривают внутреннюю поверхность полученной трубки *2*. Если она имеет дефекты, то последние покрывают тонким слоем той же замазки и затем подают на проволочное сопротивление напряжение. После первого нагревания обмазка спекается, становится достаточно прочной.

Полученный цилиндр обматывают снаружи платиновой проволокой *4* (диаметр 0,8 мм) и вставляют в шамотовую трубу *7* такого диаметра, чтобы между трубами *2* и *7* был зазор 70 мм для тепловой изоляции *5*, в качестве которой используют оксид магния MgO. Печь снабжают крышкой *1* и огнеупорным основанием *6*.

При токе 5 – 6 А через внутренний нагреватель *3* и 10 – 12 А через внешний нагреватель *4* при напряжении 220 В в печи развивается температура 1700 °С, мощность 3 - 4 кВт.

Криптоловая печь (рис. 123, *б*) содержит в качестве нагревателя криптол *4* (угольные зерна). При пропускании тока через графитовые электроды *3* между отдельными зернами угля возникают маленькие электрические дуги. Выделение энергии в форме теплоты происходит также из-за большого сопротивления в местах контакта зерен.

Если тигель *5* и корпус *2* изготовлены из MgO или Al_2O_3 (см. разд. 1.2), то в криптоловой печи при напряжении 60 – 100 В и силе тока 100 – 200 А можно получить температуру до 2000 °С. Для питания криптоловой печи нужен электросварочный трансформатор.

Печь выделяет при работе значительное количество СО, поэтому ее следует размещать в вытяжном шкафу. Из-за образования монооксида углерода для измерения температуры в криптоловой печи нельзя применять платиновую термопару.

Сила тока в печи зависит от диаметра угольных зерен и плотности их набивки. Чем меньше размер зерен и плотнее набивка, тем больше сила тока и равномернее нагрев.

За криптоловой печью во время ее работы следует вести непрерывное наблюдение. Криптол может остыть в одном месте и ярко раскалиться в другом. Если это произошло, то, постукивая по верхнему графитовому кольцу *3* и стенкам *2* корпуса печи, утрамбовывают угольные зерна, плотнее прижимают верхнее графитовое кольцо к верхнему слою криптола. Печь снабжают крышкой *1*.

Криптол готовят дроблением угольных электродов в ступке с последующим рассеиванием помола на ситах. Для печи отбирают зерна размером 2 – 3 мм.

Шахтные лабораторные печи отличаются от тигельных только своими размерами и мощностью.

6.7. Индукционные печи

Индукционные печи применяют для нагревания веществ или реакционных сосудов, обладающих достаточной электропроводностью. Такая печь представляет собой соленоид, сердечником которой является нагреваемый сосуд с веществом. Например, индукционная печь с графитовым тиглем *3* (рис. 124, *а*) позволяет получить внутри тигля температуру порядка 2500 – 3000 °С.

Индукционные токи, возникающие в сосуде или в веществе, называют вихревыми токами, или токами Фуко.

Фуко Леон (1819 - 1868) – французский физик-механик, впервые обнаружил нагревание металлических предметов при движении их в магнитном поле.

Количество энергии в форме теплоты, выделяемое в единицу времени токами Фуко, прямо пропорционально квадрату частоты изменения магнитного поля. Поэтому для получения высоких температур в индукционных печах применяют токи высокой частоты. Нагрев токами Фуко происходит тем быстрее, чем большей электропроводящей массой обладает сосуд с веществом. Для получения равномерного распределения температуры в массе вещества стенки со-

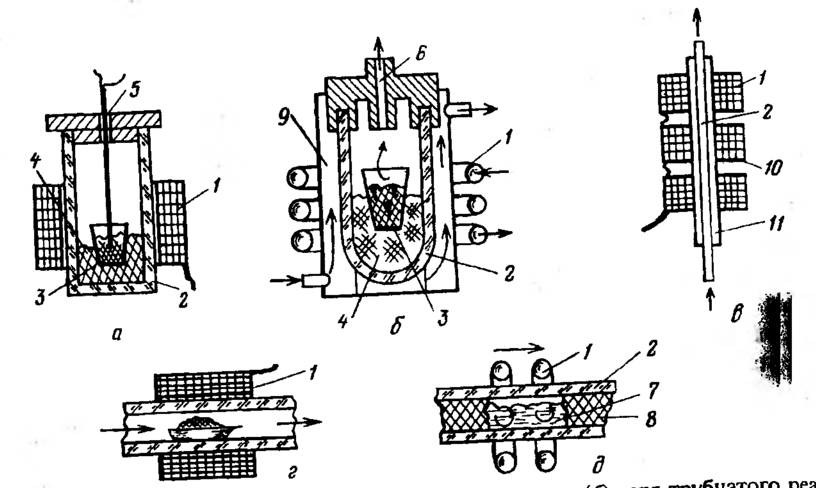


Рис. 124. Индукционные печи: обычная (*а*), вакуумная (*б*), для трубчатого реактора (*в, г*) и для зонной плавки (*д*):

1 – индукционная катушка; *2* – керамический патрон; *3* – металлический тигель; *4* – криптол; *5* – смотровое окно; *6* – трубка; *7* – расплав; *8* – твердая фаза; *9* – водяная рубашка; *10* – медный экран; *11* – стальной цилиндр

суда в местах большего потребления энергии делают более толстыми. В этом случае исчезают зоны перегрева в веществе и уменьшается его спекание.

Регулирование температуры при индукционном нагреве возможно в пределах 50 – 600 °С, а индукторы можно подключать к сети с частотой 50 Гц при напряжении 220 – 380 В. При небольшой мощности индукционной печи 10 – 50 кВт ее включают либо непосредственно в электрическую сеть, либо – через трансформатор, который позволяет подбирать необходимое напряжение на индукторе. В частности, индукционная печь с катушкой из 200 витков медной ленты (2 × 4 мм) при частоте 50 Гц, напряжении 380 В и силе тока 20 А развивает температуру до 550 – 600 °С. Такую индукционную катушку теплоизолируют от объекта нагревания. Поэтому во время работы печи она остается холодной.

Для больших мощностей катушку изготавливают из изолированной медной трубки *1* (рис. 124, *б*), по которой пропускают воду для охлаждения индуктора. Правда, в такой вакуумной индукционной печи из-за сравнительно большого зазора между индуктором и тиглем *3* увеличивается рассеяние магнитного поля индуктора, что приводит к дополнительным затратам энергии.

Индукционные печи применяют и для нагревания потоков газов и жидкостей в стеклянных трубках, но для этого их окружают стальным цилиндром *11* (рис. 124, *в*) в зоне нагрева. Кварцевые трубчатые индукционные печи *2* (рис. 124, *г*) работают только тогда, когда вещество находится в металлических лодочках.

При зонной плавке (см. разд. 9.7) энергия, генерируемая в пределах очищаемого вещества *7* (рис. 124, *д*), сводит к минимуму загрязнения, поступающие из материала трубки или контейнера; к тому же возникающие за счет индукции вихревые потоки хорошо перемешивают расплав.

Долговечность индукционной печи практически не ограничена. Ее недостатки: большие размеры вспомогательного оборудования, его дороговизна и сложность регулирования температурного режима печи. Небольшие изменения в положении сосуда и электропроводности вещества могут резко изменить мощность печи.

6.8. Высокочастотные диэлектрические нагреватели

Во внутреннем электрическом поле, создаваемом пластинами конденсатора, диэлектрики – вещества, не обладающие электрической проводимостью, подвергаются различной поляризации: происходит смещение их валентных электронов, дипольных молекул и ядер молекул.

При переменном электрическом поле через конденсатор проходит электрический ток, поляризация диэлектрика непрерывно начинает меняться и тем чаще, чем больше частота переменного тока. Частицы вещества ориентируются в изменяющемся электрическом поле, между ними возникают своеобразные "силы трения". На преодоление этих сил расходуется энергия, вызывающая нагрев диэлектрика. Количество выделившейся энергии в форме теплоты зависит от частоты изменения электрического поля, его напряженности и от свойств диэлектрика. С ростом частоты возрастают скорости поворота диполей и сопротивление движению диполей, т. е. как бы возрастает "трение" между ними. При некоторой частоте диполи уже не успевают ориентироваться в быстро меняющемся электрическом поле, "силы трения" падают и выделяющаяся энергия уменьшается. Таким образом, для каждого вещества-диэлектрика существует своя частота максимального выделения энергии в форме теплоты.

Лабораторные высокочастотные диэлектрические нагреватели (рис. 135) включают ламповые генераторы с колебательной мощностью 1 – 10 кВт и частотой тока 40 – 80 МГц. Напряженность электрического поля не должна превышать определенного значения, иначе произойдет электрический пробой конденсатора *1*. У большинства органических веществ значение пробивного напряжения составляет (10 – 30) $\cdot 10^3$ кВ/м.

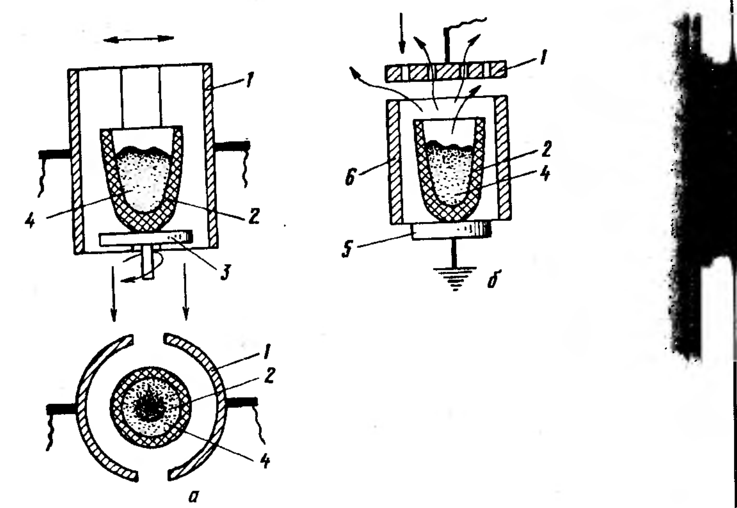


Рис. 125. Устройство высокочастотных диэлектрических нагревателей с вращающимся тиглем (*а*) и с пластинкой конденсатора (*б*)

У печи типа *а* (см. рис. 125) конденсатор *1*, состоящий из двух полусфер, встроен в анодный колебательный контур генератора. Пластины конденсатора могут сближаться и удаляться друг от друга. Тигель *2* между пластинами во время нагревания вращают при помощи платформы *3* для увеличения равномерного нагрева вещества *4*.

В нагревателе типа *б* верхняя высокопотенциальная пластина конденсатора *1* перфорирована для свободного выхода газов и паров воды, выделяющихся из нагреваемого вещества *4*. Пластина может вертикально перемещаться для изменения зазора между нею и веществом. Положение пластины, определяющее режим нагревания, устанавливают экспериментально. Нижняя пластина конденсатора *5* заземлена. Между пластинами находится теплоизоляционный цилиндр *6*.

Возможен еще один вариант высокочастотного диэлектрического нагрева: в тигель с веществом вводят высокопотенциальный электрод-трубу, а металлический тигель (никель, платина), являющийся другой пластиной конденсатора, заземляют.

При нагревании диэлектрика токами высокой частоты зона с более высокой температурой находится в центре вещества и движение влаги и газов происходит из внутренней части к поверхности вещества, что благоприятствует высокотемпературной обработке материалов. Достоинствами высокочастотного нагрева являются также большая скорость нагревания, отсутствие местных перегревов и инерционного периода, возможность из-

бирательного нагрева отдельных частей объема и удаления продуктов разложения и влаги из порошков без появления жидкой фазы (явление электроосмоса в поле высокой частоты).

6.9. Газовые печи

В газовых печах источником энергии является природный газ или пропан. Такие печи в лабораториях применяют редко. Тем не менее они имеют свои достоинства, связанные прежде всего с равномерным распределением тепла в нагреваемом объеме печи вследствие интенсивной циркуляции нагретых продуктов сгорания газа. Разъемная газовая печь (рис. 126, *а*) состоит из двух частей: корпуса *4* и крышки *3*. На огнеупорном керамическом диске *6* с отверстиями размещают нагреваемый сосуд. Такие печи собирают из шамотного кирпича или блоков из оксида магния (см. разд. 1.2). Нижняя часть печи закреплена на подставке неподвижно, а верхняя может сниматься. Регулируя высоту диска *6* над пламенем горелки *5* и размер отверстий в нем, можно создать в печи температуру от 800 до 1200 °С. Крышка *3* имеет два отверстия: для выхода газов *1* и термопары *2*.

Печь типа *б* обогревается пламенем паяльной горелки, направляемым через отверстие *1* по касательной к нагреваемой поверхности. Продукты сгорания газа приходят в печи в вихревое движение, следуя по полусферическим углублениям *3* в стенке *2* печи. Температуру в такой печи можно довести до 1600 °С. Внутренний объем печи должен быть небольшим, рассчитанным на помещение одного тигля *4* из алунда (Al_2O_3) или диоксида

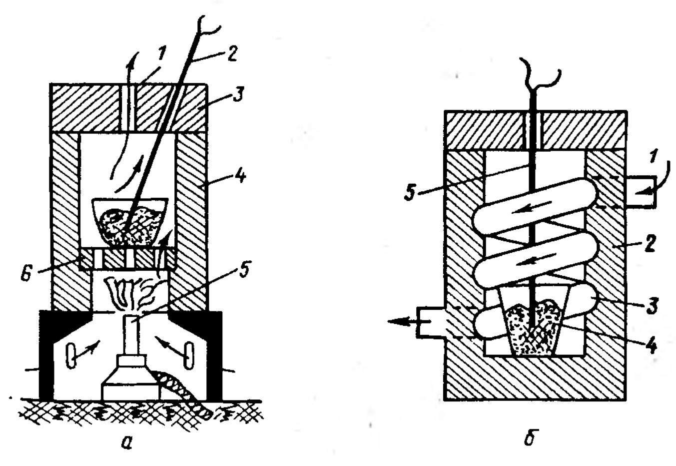


Рис. 126. Разъемная (*а*) и высокотемпературная (*б*) газовые печи

циркония (ZrO_2). Равномерная высокотемпературная зона образуется из-за горения газа на поверхности каналов. Известно, что сгорание газов при высоких температурах ускоряется любой поверхностью независимо от ее природы. Контроль за температурой ведут при помощи термопары *5*.

В качестве огнеупорного материала в рассмотренной печи применяют оксид магния MgO.

6.10. Сушильные шкафы

Сушильные шкафы – теплоизолированные металлические камеры круглой или прямоугольной формы с полками и герметичными дверками. Шкафы применяют для удаления жидкой фазы из порошкообразных веществ или со стенок вымытой посуды. Температуру внутри шкафа можно изменять от 50 до 350 °С с точностью ±5 °С. Сушильные шкафы принципиально не отличаются от воздушных термостатов (см. рис. 111). Почти все сушильные шкафы имеют электрический обогрев и снабжены стержневыми терморегуляторами (см. разд. 5.9). Подвод внешнего воздуха и удаление продуктов испарения происходит через специальные отверстия с регулирующими заслонками. Для ускорения процесса сушки и снижения его температуры применяют вакуум-сушильные шкафы, позволяющие поддерживать в рабочей камере вакуум 600 – 1200 Па.

Для высушивания небольших масс твердых веществ применяют трубчатые сушильные аппараты, получившие название сушильных пистолетов (рис. 127). Нагрев трубки *2*, в которой находится лодочка с высушиваемым веществом *3*, осуществляется в пистолетах паром жидкости, кипящей в колбе *4* при определенной температуре (см. табл. 16). Пар конденсируется в обратном холодильнике *1* и жидкость возвращается в колбу *4*, омывая трубку *2*. Прибор, показанный на рис. 127, *а*, позволяет высушивать вещества под вакуумом. Вакуумная система (см. разд. 10.8) присоединяется к пистолету через трубку *6*. Сосуд *5* содержит твердый осушитель для уменьшения давления пара воды.

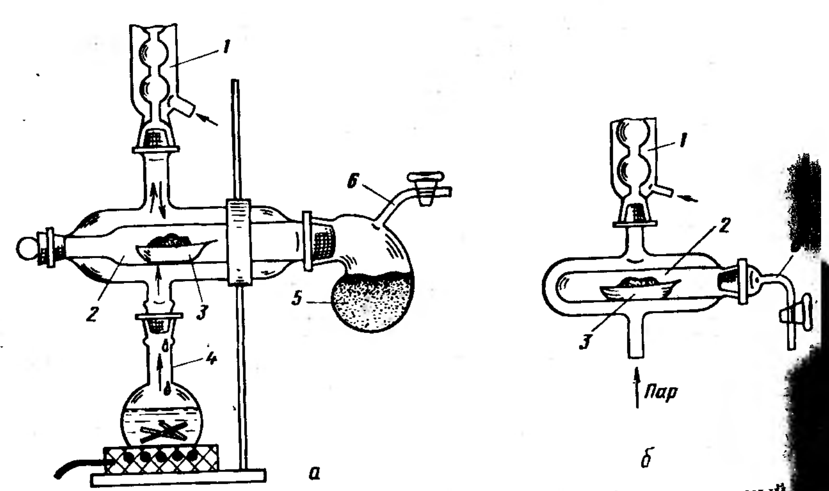


Рис. 127. Сушильный пистолет с твердым осушителем (*а*) и упрощенный

При высушивании в токе инертного газа источник газа присоединяют к трубке *6*, а для выхода газа открывают пробку трубки *2*.

В приборе, показанном на рис. 127, *б*, высушивание можно производить как под вакуумом, так и при атмосферном давлении, когда кран трубки *6* открыт.

6.11. Средства и приборы для охлаждения

Создание низких температур, не изменяемых в течение определенного времени, рассмотрено в разделе о криостатах (см. разд. 5.11). Здесь же рассмотрены общие приемы получения низких температур.

Обычный прием охлаждения вещества – это погружение его вместе с сосудом в чашу с охлаждающей смесью. Если сосуд не велик, его помещают в охлаждающую смесь, находящуюся в сосуде Дьюара (см. рис. 33), в котором низкая температура поддерживается более длительное время.

Температуру около 0 °С получают с использованием ледяной кашицы. Водные растворы и реакционные смеси, для которых допускается небольшое разбавление водой, охлаждают до 0 °С, добавляя кусочки чистого льда, полученного из дистиллированной воды.

Когда необходимо охладить вещество или реакционную смесь ниже 0 °С, применяют охлаждающие смеси, состоящие из льда и солей (табл. 23) (тонкие слои льда и соли кладут попеременно друг на друга).

Охлаждать сосуды с веществом до температур от –80 до –60 °С можно с помощью твердого диоксида углерода CO_2 ("сухого льда"). Сам "сухой лед" охлаждает плохо, так как образующийся газообразный CO_2 изолирует хладоагент от непосредственного контакта с охлаждаемым сосудом; кроме того, куски твердого CO_2 быстро обволакиваются слоем льда из-за конденсации влаги воздуха. Поэтому для охлаждения используют смесь измельченного твердого CO_2 с безводным органическим растворителем

Таблица 23. **Охлаждающие смеси солей со льдом**

Вещества	Состав смеси: соль (г) на 100 г льда	Криогидратная точка, минус °C	Вещества	Состав смеси: соль (г) на 100 г льда	Криогидратная точка, минус °C
$[Ca(H_2O)_6]Cl_2$	123	40,3	$(NH_4)_2SO_4$ + + NH_4Cl	50,5 + 12	22,5
	150	55,0	NH_4Cl + NaCl	20 + 40	30,0
	164	39,0	NH_4NCS + + KNO_3	112 + 2	34,1
	81	21,5	NH_4Cl + + KNO_3	26 + 13,5	17,8
	41	9,0	NaCl	33	21,3
NH_4NO_3	45	16,7	$NaNO_3$	59	18,5
NH_4Cl	25	15,4	KCl	30	10,5
NH_4NO_3 + + NaCl	42 + 42	40,0	C_2H_5OH	77 + 73 г льда	30,0
NH_4NO_3 + $NaNO_3$	25 + 55	25,8			
$(NH_4)_2SO_4$	62	19,0			

Примечание. Криогидратная точка – это предельно низкая температура, получаемая в данной смеси.

Таблица 24. **Температуры охлаждающих смесей твердого CO_2 с органическими растворителями**

Растворитель	Температура, °C	Растворитель	Температура, °C
Ацетон $(CH_3)_2CO$	–86	Хлороформ $CHCl_3$	–77
Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля $CH_3O(C_2H_4O)_4CH_3$	–31	Этанол C_2H_5OH	–72
Диэтиловый эфир диэтиленгликоля $(C_2H_5OCH_2CH_2)_2O$	–52	Этиленгликоль $HO(CH_2)_2OH$	–15
Метилхлорид CH_3Cl	–82	Этиловый эфир $(C_2H_5)_2O$	–90
		Этилхлорид C_2H_5Cl	–60
		Трихлорид фосфора PCl_3	–76

рителем. Такую смесь в виде кашицы получают при смешении компонентов в сосуде Дьюара при атмосферном давлении, осторожно заливая куски твердого CO_2 растворителем. Поскольку происходит бурное выделение газообразного CO_2, жидкость следует приливать небольшими порциями.

В табл. 24 приведен перечень органических растворителей, пригодных для создания охлаждающих смесей с твердым CO_2.

Для охлаждения сосудов с веществом рекомендуют также смесь $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и HCl (36,7%). При содержании соли в смеси 50,2 и 63,0% можно достигнуть охлаждения до –12,2 и –15,3 °C соответственно при начальной температуре смешиваемых компонентов +22 °C.

Для получения температур, указанных в табл. 24, необходимо поддерживать в смеси постоянный избыток твердого CO_2.

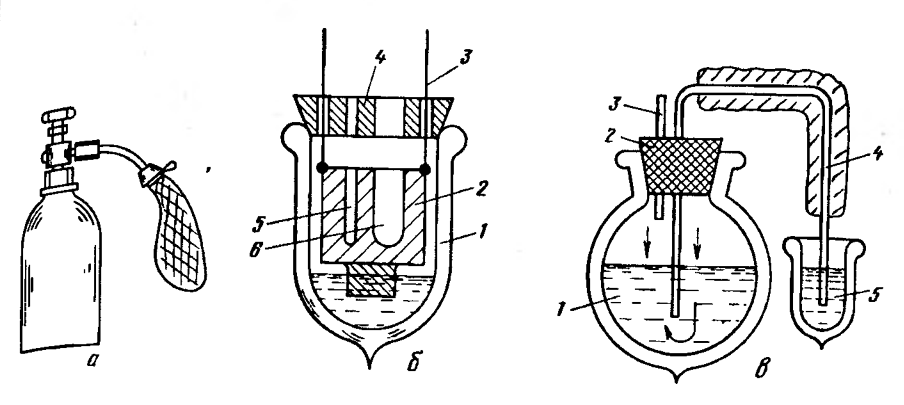


Рис. 128. Приборы для получения сухого льда (*а*) и охлаждения сосуда жидким азотом (*б, в*)

Сухой лед получают, используя баллон с жидким CO_2. Для этого на выпускное отверстие баллона наворачивают изогнутую трубку с накидной гайкой (рис. 128, *а*) и к ее другому концу, имеющему небольшой фланец, привязывают прочный парусиновый мешок и открывают вентиль. Во время выхода CO_2 нужно рукой, одетой в суконную перчатку, сильно ударять по мешку, чтобы на его стенках не отлагался твердый CO_2, который может закупорить поры ткани. Такой способ получения порошкообразного CO_2 возможен только в том случае, если баллон с жидким CO_2 имеет сифон, соединяющий вентиль с придонным объемом баллона, в противном случае баллон переворачивают вентилем вниз.

Твердый CO_2 хранят в сосудах Дьюара или Вейнгольда (см. рис. 33).

Приведенный выше способ получения сухого льда из жидкого CO_2 неэффективен: из 1 кг жидкого диоксида углерода можно получить в лучшем случае только 250 – 300 г твердого CO_2.

Более низкую температуру, чем температуры, получаемые с помощью приведенных выше охлаждающих смесей, можно получить, используя жидкий азот (температура кипения –195,8 °C). Для этого применяют приборы типа приведенного на рис. 128, *б*. В сосуд Дьюара *1* подвешивают металлический блок *2* (медь, алюминий), который можно на подвесках *3* поднимать и опускать на нужную глубину в жидкий азот. В зависимости от степени погружения блока в жидкость он может иметь ту или иную температуру. В блоке *2* высверливают карманы для сосуда *6* и термопары *5* или иного контролирующего температуру датчика. Сосуд Дьюара закрывают фторопластовой крышкой *4*.

Таблица 25. **Температуры смесей жидкого азота с некоторыми органическими растворителями**

Растворитель	Температура кипения, °С	Температура смеси, °С	Растворитель	Температура кипения, °С	Температура смеси, °С
2-Метилбутан $CH_3CH(CH_3)C_2H_5$	27,8	–160	Трихлорметан $CHCl_3$	61,2	–63
Пентан $CH_3(CH_2)_3CH_3$	36,1	–131	*м*-Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$	139,1	–50
Этилбромид C_2H_5Br	38,4	–119	Хлорбензол C_6H_5Cl	132	–45
Метанол CH_3OH	64,5	–98	Ацетонитрил CH_3CN	81,6	–41
н-Гептан $CH_3(CH_2)_5CH_3$	98,4	–91	Бромбензол C_6H_5Br	156,1	–30
Этилацетат $CH_3COOC_2H_5$	77,1	–84	*сим*-Тетрахлорэтан C_2Cl_4	142	–22
н-Бутилацетат $CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	126,3	–77			

Переливание жидкого азота из большого сосуда Вейнгольда *1* (рис. 128, *в*) в небольшой стеклянный сосуд Дьюара *5* проводят передавливанием. Слегка зажимая пальцем трубку *3* в пробке *2*, создают повышенное давление в сосуде *1*, и азот перетекает по сифону *4*. Сначала передавливают очень небольшую порцию азота для охлаждения сосуда *5*, затем размер порций увеличивают. Таким способом удается достичь постепенного охлаждения сосуда *5* и избежать его разрушения. Сифон окружают теплоизоляцией.

Низкотемпературные смеси с использованием жидкого азота получают, вливая его в органический растворитель и перемешивая до образования вязкой массы. Температуру смеси можно поддерживать, периодически добавляя к этой массе жидкий азот. В табл. 25 приведены данные о предельно низкой температуре смесей жидкого азота с некоторыми органическими растворителями.

Некоторые вещества при температурах от 0 °С до +5 °С хранят в бытовых холодильниках. Они же пригодны для получения небольших количеств льда.

6.12. Теплоизоляция

Для предотвращения потери теплоты в окружающую среду нагревательными приборами, газами и жидкостями, перемещающимися по трубам и шлангам, для сохранения постоянства низких температур в криостатах применяют разнообразные теплоизоляционные материалы (табл. 26).

Таблица 26. **Свойства порошкообразных и волокнистых теплоизоляционных материалов**

Материал	Плотность, г/л	λ, Вт/(м · К), при *t* °С	Предельная температура применения, °С
Асбест	500–800	0,107 + 0,00019*t*	700
Асбозурит	400	0,160 + 0,00016*t*	300
Асбослюда	500–600	0,134 + 0,00015*t*	600
Вата стеклянная	180–250	0,047 + 0,00058*t*	500
Вата шлаковая	200	0,060 + 0,000145*t*	750
Вермикулит	150–250	0,072 + 0,00029*t*	900–1000
Войлок-кошма	300	0,04 (0 °С)	100
Вулканит	400	0,080 + 0,00021*t*	750
Диатомит (трепел)	450	0,091 + 0,00028*t*	800
Ньювель	180–200	0,075 + 0,000055*t*	325–370
Опилки древесные	190–215	0,05 – 0,06 (20 °С)	150
Пенопласт (фенолформальдегидный полимер)	18–22	0,022 (20 °С)	100–150
Пробковая крошка	35	0,03 – 0,04 (20 °С)	100–150
Совелит	230–450	0,091 + 0,000087*t*	400–450
Торфяная крошка	200–350	0,0465 + 0,00014*t*	100

Примечание. Асбозурит – смесь 70% диатомита (см. разд. 1.5) и 30% асбеста. Асбослюда – смесь 63% трепела (см. разд. 1.5), 27% асбеста и 10% слюды. Вермикулит – природный минерал, алюмосиликат магния и железа из группы гидрослюд, способный при нагревании сильно вспучиваться и расщепляться на тонкие листочки, увеличиваясь в объеме почти в 20 раз. Вулканит (вулканический туф) – мелкие обломочные породы, состоящие из сцементированных частичек вулканического песка (0,1 – 2,0 мм) и пепла (менее 0,1 мм). Ньювель – смесь 85% MgO и 15% асбеста. Совелит – смесь 85% доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ и 15% асбеста.

Коэффициент теплопроводности λ [единица измерения Вт/(м · К)] входит в уравнение Фурье:

$$dQ = -\lambda dS d\tau dT/dx,$$

где dQ – количество теплоты, перешедшее за время $d\tau$ через поверхность площадью dS в направлении нормали x к этой поверхности в сторону убывания температуры при ее градиенте dT/dx.

Фурье Жан Батист Жозеф (1768 – 1830) – французский математик и физик. В 1822 г. открыл закон распространения теплоты в твердом веществе.

Как следует из табл. 26, теплопроводность приведенных в ней теплоизоляционных материалов увеличивается с повышением температуры, особенно сильно она возрастает у пористых материалов. Если у материала коэффициент теплопроводности значительно больше 0,25 Вт/(м · К), то он считается малоэффективным для защиты нагревательных приборов от потерь тепла в окружающую среду.

Приведенные в табл. 26 теплоизоляционные материалы пригодны для использования только в температурном интервале

от 100 до 1000 °С. Нагревательные устройства, создающие температуру от 1000 до 1800 °С, требуют уже иной теплоизоляции. К ней принадлежат такие материалы, как шамот динас (см. разд. 1.2), ортосиликат циркония $ZrSiO_4$, диоксид кремния SiO_2, оксид алюминия Al_2O_3, оксид магния MgO [λ = 0,180 Вт/(м · К) при 1600 °С], диоксид циркония ZrO_2 [λ = 0,117 Вт/(м · К) при 1600 °С], нитрид бора BN [λ = 0,125 Вт/(м · К) при 1600 °С].

Эти теплоизоляционные материалы выпускают в виде порошков и блоков. Из Al_2O_3 готовят волокнистый материал "саффил", который можно использовать при температуре 1400 °С [λ = 0,16 Вт/(м · К)].

Теплопроводность перечисленных материалов снижается с увеличением дисперсности порошков, но при этом возрастает их склонность к спеканию при высоких температурах. Чтобы уменьшить спекаемость порошков при высоких температурах, в них вводят различные добавки. В частности, установлено, что введение в прошок ZrO_2 до 10% Ta_2O_5 снижает склонность диоксида циркония к спеканию при 2000 – 2300 °С.

Для печей, работающих в области температур от 1800 до 2500 °С, ассортимент теплоизоляционных материалов резко сокращается. Он сводится к оксидам алюминия, бериллия, циркония, скандия и иттрия. Например, для футеровки индукционных печей (см. разд. 6.7) применяют смесь порошка ZrO_2 и H_3PO_4 (4 – 5%), спеченную при 400 – 500 °С. Полученная керамика выдерживает нагрев до 2300 °С [λ = 1,15 Вт/(м · К)].

Наиболее высокой рабочей температурой (до 2500 °С) обладают волокнистые материалы, полученные из оксидов алюминия, бериллия, церия, кальция, магния, циркония и тория. Волокна готовят выдавливанием через фильеры золей и гелей этих веществ с последующим прокаливанием при температуре 1000 - 1500 °С. Например, волокна из ZrO_2 готовят смешиванием водного раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ или $Zr(CH_3COO)_4$ с 2%-м водным раствором поливинилового спирта, испарением части воды и экструдированием полученного геля через фильеры в камеру с температурой около 1000 °С. Некоторые зарубежные фирмы выпускают волокна ZrO_2, стабилизированные Y_2O_3 (8%), получившие название "циркара". "Циркар" выдерживает длительное нагревание при 1800 °С и кратковременное до 2500 °С [λ = = 0,29 Вт/(м · К)].

Из карбидов вольфрама WC и циркония ZrC получают гибкие ткани, которые можно использовать до 2500 °С [λ = = 2,0 Вт/(м · К)]. Для получения такой ткани вискозную ткань погружают в водный раствор паравольфрамата аммония и пероксида водорода. Пропитанную ткань нагревают на воздухе до

350 °С со скоростью 20 °С/ч, а затем прокаливают в токе сухого водорода при 600 – 1000 °С.

Для теплоизоляции высокотемпературных нагревательных приборов производят углеграфитовые войлоки, легко режущиеся ножницами и ножом [марки ВИН-66-250 и ВВП-66-250 со значением λ = 0,35 Вт/(м · К) в атмосфере аргона при 1000 °С, а в вакууме λ = 0,23 Вт/(м · К)]. Интересно, что прочность такого войлока при 1600 – 1800 °С примерно вдвое выше, чем при 25 °С, а теплопроводность в два-три раза меньше графитовой крупки (криптола, см разд. 6.6) в том же интервале температур.

Благодаря хорошим теплоизоляционным свойствам углеграфитовый войлок применяют в электропечах (см. разд. 6.6) и индукционных печах (см. разд. 6.7). Он не подвергается индукционному нагреву при частотах до 500 кГц.

Для поддержания наиболее низких температур используют почти исключительно сосуды с двойными стенками, пространство между которыми эвакуировано от воздуха до 10^{-6} – 10^{-5} торр (10^{-4} – 10^{-3} Па). Теплопроводность столь разреженного воздуха практически равна нулю, и теплопотери вызваны преимущественно излучением и теплопроводностью вдоль стенок сосудов. Чтобы уменьшить потери теплоты за счет излучения, внутренние стенки вакуумной рубашки серебрят. Помещая там же металлический полированный цилиндр, например свернутую алюминиевую фольгу, можно уменьшить потери из-за излучения примерно на 20%. В частности, потери жидкого воздуха за 24 ч из сосуда с неоткаченной и непосеребренной рубашкой составляют 9600 г, а из сосуда с эвакуированной до 10^{-6} торр рубашкой и посеребренной – всего 250 г. Почти такого же изолирующего действия можно достигнуть при значительно меньшем вакууме, если вакуумную рубашку *1* заполнить пористым материалом *2* (рис. 129, *а*) с малой теплопроводностью, а затем эвакуировать воздух и запаять отросток *3*, через который проводилась откачка. Так, при заполнении вакуумной рубашки крошкой фенолформальдегидного пенопласта (см. табл. 26) и откачивании воздуха до остаточного давления 0,01 торр (1 Па) удалось достичь равноценной теплоизоляции, как и при вакууме 10^{-5} торр.

Поскольку прочность обычного стекла на растяжение приблизительно в 10 раз меньше, чем на сжатие, при большой разности температур стенки вакуумной рубашки могут лопнуть. Поэтому у сосудов с вакуумной рубашкой *1* делают пружинистые спиральные трубки *4* (рис. 129, *б*).

Когда вакуумные рубашки применять по тем или иным причинам невозможно, используют пористый теплоизоляционный

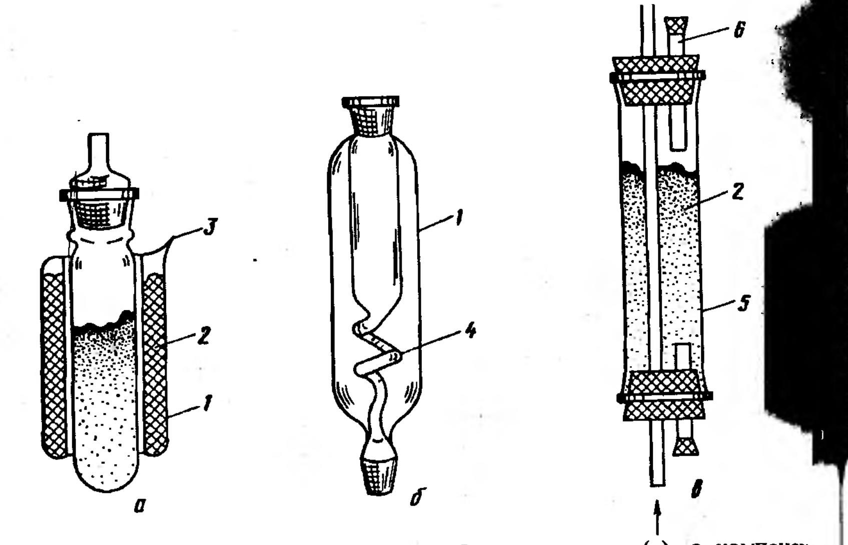


Рис. 129. Теплоизолирующие вакуумные рубашки: съемная (*а*), с компенсирующей спиралью (*б*) и с теплоизолирующей крышкой (*в*)

материал в виде крошки *2*, помещаемой в закрытый с двух сторон кожух *5* (рис. 129, *в*), имеющий в пробках трубки *6* для засыпки и удаления теплоизоляционного порошка *2*.

В температурном интервале от –30 до +100 °С рекомендуется применять теплоизоляцию из алюминиевой фольги (альфоль). Изолирующее действие в этом случае оказывает слой воздуха между слоями фольги. Одновременно блестящая поверхность фольги хорошо предохраняет от излучения тепла. Альфольная теплоизоляция отличается легкостью и незначительным коэффициентом теплопроводности, равным 0,03 – 0,05 Вт/(м · К).

Теплоизоляция сосудов и нагревательных приборов, работающих при повышенных температурах, должна быть не только термически устойчивой, но и химически инертной по отношению к проволочным сопротивлениям и другим нагревательным элементам. Особенно неудачны для электронагревательных печей такие теплоизоляторы, как асбест и стеклянная вата (см. разд. 1.5): они вступают в химическое взаимодействие при температуре выше 400 – 500 °С с проволочным сопротивлением и разрушают его.

Теплоизолирующая способность материала зависит не столько от его природы, сколько от плотности. Чем меньше плотность, чем больше он содержит воздуха, чем большей пористостью он обладает, тем выше его изолирующая способность.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы. М.: Металлургия, 1981.

Терможаростойкие и негорючие волокна/Под. ред. Конкина А.А. М.: Химия, 1978.

Горбатков С.А., Кувалдин А.Б. и др. Химические аппараты с индукционным нагревом. М.: Химия, 1985.

Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии/Пер. с нем. М.: Мир, 1965.

Руководство по неорганическому синтезу/Под. ред. Г. Брауэра. Пер. с нем.М.: Мир, 1985. Т.1.

Глава 7

РАБОТА С ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Твердые вещества перед их использованием в синтезе и анализе измельчают, высушивают, просеивают и смешивают. Если необходимо, проводят возгонку или термическое разложение, определяют температуру плавления и термического разложения, наконец, хранят. Всем этим операциям и используемой для них лабораторной технике посвящена настоящая глава.

7.1. Измельчение

При химических операциях обычно стремятся работать с веществами, обладающими наибольшей поверхностью. Скорость растворения тем выше, чем меньше частицы растворяемого вещества. Скорость гетерогенных реакций также возрастает с увеличением поверхности твердой фазы. Решающее значение имеет размер частиц в операциях по разделению веществ, основанных на диффузии растворенных веществ из раствора в твердую фазу, выделяющуюся из газообразной или жидкой фаз.

Твердые вещества измельчают механическими или химическими способами. Механическое измельчение осуществляют либо вручную, либо при помощи различных малогабаритных мельниц и дробилок. Небольшие количества веществ измельчают в стальных, фарфоровых и агатовых ступках (см. разд. 2.8). Однако при растирании вещества возможно его окисление кислородом воздуха из-за разрушения и удаления постоянно образующейся защитной пленки на его частицах. Кроме того, с уменьшением размеров образующихся частиц возрастает их способность к адсорбции влаги и газообразных примесей из воздуха. Поэтому измельчение веществ, обладающих повышен-

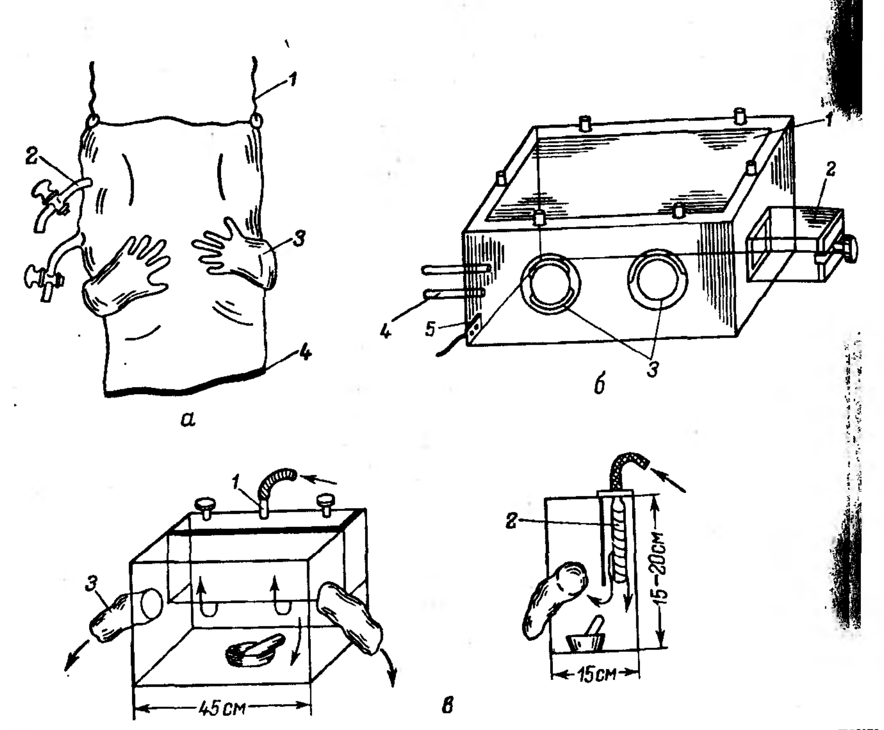


Рис. 130. Сухие камеры из прозрачного полиэтилена (*а*) и органического стекла (*б*) и камера Степина (*в*)

ной склонностью к окислению и адсорбции газов и аэрозолей, следует проводить в сухих камерах в инертной и обеспыленной среде.

Сухая камера может быть изготовлена из прозрачного полиэтилена или органического стекла (см. разд. 1.3).

Полиэтиленовая камера (рис. 130, *а*) представляет собой мешок, который подвешивают на капроновых веревках *1* над измельчающим прибором или ступкой. Снизу мешок имеет входное отверстие *4*, герметично закрываемое после введения в камеру-мешок нужных предметов и реактивов. Затем камеру надувают сухим инертным газом через вводы *2* и при помощи резиновых перчаток *3*, вклеенных в камеру и надеваемых на руки экспериментатора, проводят необходимые операции по измельчению вещества. Камера подобного типа удобна и для других работ с ядовитыми и особо чистыми веществами.

В камеру из *органического стекла* (рис. 130, *б*) можно вносить по ходу работы практически без нарушения газового режима небольшие предметы. Для этой цели служит форкамера *2* с внутренней и наружной герметичными дверцами. Приборы и посуду большого размера ставят в камеру перед экспериментом, сняв верхнюю крышку *1*, имеющую резиновую прокладку и винтовые зажимы. Все манипуляции внутри камеры проводят при помощи резиновых перчаток, надеваемых на руки и закрепленных на окнах *3*. Трубки *4* служат для ввода и вывода газов.

На рис. 130, *в* представлена портативная сухая *камера Степина*. Она состоит из небольшого ящика, изготовленного из органического стекла. Сбоку к камере при помощи фланцев прикреплены полиэтиленовые или резиновые рукава *3* с резинками на конце. Через эти рукава в камеру вносят ступку, бюксы, банку с веществом и шпатель. Сзади камеры между ее двойными стенками вставляют щелевую кассету *2*, обтянутую фильтром Петрянова (см. разд. 1.5) для удаления из поступающего в камеру газа аэрозолей. Экспериментатор открывает кран подачи сухого газа через трубку *1* и кассету *2* в камеру и засовывает свои руки через рукава в камеру для работы. Газ вытесняет воздух из камеры через неплотности в местах соединения рукавов с руками экспериментатора.

В такой камере можно быстро производить операции с небольшими количествами веществ, не требующих тщательного удаления влаги и кислорода из камеры. Камера незаменима при измельчении веществ, качество которых зависит от попадания аэрозолей из воздуха.

Механическое измельчение в атмосфере воздуха проводят преимущественно в шаровых и стержневых мельницах, дисковых истирателях, вибрационных шаровых мельницах, а для особых работ – в коллоидных мельницах.

Лабораторная шаровая мельница (рис. 131, *а*) представляет собой цилиндрический сосуд *1* с крышкой *2*, закрепляемой зажимом *3*. Примерно на 50% объема сосуд заполнен фарфоровыми шарами *4*, размер которых определяет тонкость измельчения. Чем крупнее куски измельчаемого вещества, тем более крупными шарами следует загружать мельницу, но тем крупнее будут частицы измельченного вещества. Опыт показывает, что лучшее измельчение достигается при применении шаров разного размера. Фарфоровый цилиндр приводится в движение двумя вращающимися резиновыми валками *5*. При вращении барабана вследствие трения между его стенкой и шарами последние поднимаются в направлении вращения до тех пор, пока угол подъема не превысит угол естественного откоса, после чего шары начнут падать вниз. Падая, они встречают вещество и измельчают его ударом, при этом одновременно будет происходить и истирание вещества.

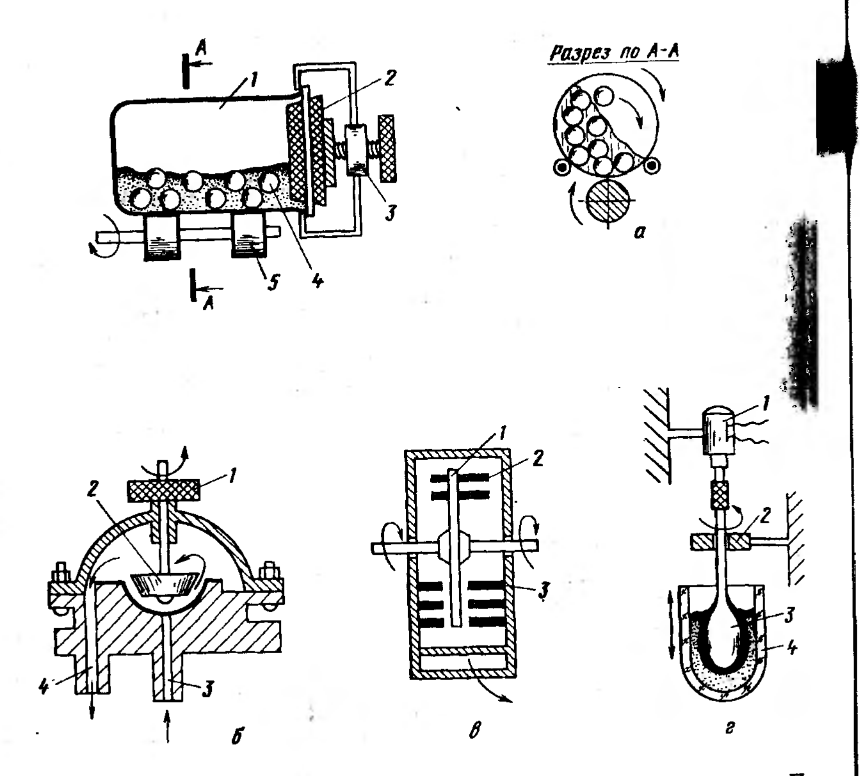


Рис. 131. **Мельницы: шаровая (*а*), коллоидные (*б*, *в*), гомогенизирующая Поттера и Эльвехейма (*г*)**

Скорость вращения барабана не может быть какой угодно. При некоторой скорости наступает момент, когда центробежная сила станет настолько большой, что шары вовсе не будут падать, а будут вращаться вместе с барабаном и измельчение прекратится. Расчеты показывают, что предельное число оборотов n барабана в 1 мин равно:

$$n = 42{,}3/\sqrt{D}\ , \tag{7.1}$$

где D – диаметр барабана, м.

Наибольшая высота падения шаров и наибольшая эффективность измельчения достигаются тогда, когда число оборотов мельницы принимают равным 75% от критического значения, т. е.

$$n = 32/\sqrt{D}\ . \tag{7.2}$$

Ускорению измельчения способствует тщательное высушивание вещества. Размер частиц измельченного в шаровой мельнице вещества колеблется от 0,5 до 0,005 мм в зависимости от рода вещества.

Вместо фарфоровых шаров с целью уменьшения загрязнения измельчаемого вещества примесями материала мельницы применяют шары из ситалла (пирокерама или девитрокерама). Ситалл – материал, получаемый объемной кристаллизацией стекла, содержащего SiO_2, Al_2O_3 и некоторые другие оксиды. Такие сорта ситалла как пирокерам и девитрокерам обладают высокой механической прочностью, превосходящей прочность фарфора к истиранию, и термостойкостью.

Измельченное вещество отделяют от шаров на ситах (см. разд. 7.3). Более крупную фракцию снова загружают в мельницу.

Стержневые мельницы наполнены металлическими стержнями. Цилиндрический корпус мельницы и стержни готовят из азотированной хромоникелевой или хромомолибденоалюминиевой стали, устойчивой к истиранию. При температуре до 500 °С твердость азотированного слоя не изменяется. Стержневые мельницы обеспечивают большую однородность измельченного вещества со средним размером частиц не более 0,1 – 0,2 мм.

Вибрационные шаровые мельницы применяют для получения тонкого помола: 0,1 – 0,001 мм при сухом измельчении и 0,05 – 0,0001 мм в случае мокрого помола. Уменьшение размеров частиц при измельчении в жидкой среде связано с эффектом Ребиндера – уменьшением прочности твердых частиц в результате адсорбции молекул жидкости на микротрещинах, выходящих на поверхность частиц. Адсорбция снижает значение поверхностной энергии, уменьшает энергозатраты на развитие трещин и препятствует их смыканию. Под влиянием адсорбции молекул жидкости прочность частиц вещества может быть снижена на 50 - 60%.

Ребиндер Петр Александрович (1898 – 1972) – русский физикохимик, академик. Эффект, названный его именем, он открыл в 1928 г.

У вибромельниц корпус приводится в круговое колебательное движение. Шары мельницы в этом случае обладают не только ударно-истирающим действием, но и получают дополнительную кинетическую энергию от ударов стенок корпуса мельницы. Частота колебаний вращающегося барабана около 3000 колебаний в 1 мин, а амплитуда колебательного движения 1,0 – 1,5 мм. Естественно, что число перемалывающих ударов шаров о частицы вещества несравненно выше, чем в обычных шаровых мельницах. Материал корпуса и шаров – ударопрочные легированные стали, устойчивые к истиранию, как и у стержневых мельниц.

Коллоидные мельницы позволяют получать (после предварительного измельчения вещества в одной из перечисленных выше

мельниц) частицы, приближающиеся по размерам к коллоидным частицам. Существует два основных типа коллоидных мельниц: аппараты, измельчающие вещество трением (рис. 131, *б*), и аппараты, действующие на измельчаемый материал ударом (рис. 131, *в*). Измельчение в коллоидных мельницах производят чаще всего в жидкой среде.

Мельница, показанная на рис. 131, *б*, имеет конический ротор *2*, вращающийся с большой скоростью от 30 до 150 м/с в коническом гнезде с очень малым зазором между ротором и внутренней поверхностью гнезда (около 0,05 мм). Размер зазора регулируют микрометрическим винтом *1*. Суспензия, поступающая снизу через трубку *3*, проходит через зазор, и содержащиеся в ней твердые частицы истираются и вместе с жидкостью удаляются из мельницы через трубку *4*. Измельчение можно проводить при нагревании и охлаждении, в этом случае следует использовать мельницы, у которых гнездо снабжено рубашкой для циркуляции теплоносителя.

Коллоидная мельница ударного действия (рис. 131, *в*) имеет на вращающемся с большой скоростью диске *1* стержни ("била") *2*. Стержни при вращении диска проходят сквозь зазоры других стержней, закрепленных в корпусе мельницы и называемых пальцами *3*. Суспензия подается под ребро диска по ходу его вращения, тангенциально к билам, захватывается ими, проходит в зазор между билами и пальцами и выбрасывается с другой стороны диска. Входную скорость суспензии делают небольшой (около 0,7 м/с), чтобы увеличить разность между нею и окружной скоростью ударных бил (190 – 200 м/с). Тогда действие мельницы приближается к действию молота, ударяющего по наковальне. Размер частиц, получаемых после измельчения вещества на коллоидных мельницах рассмотренных типов, составляет $10^{-5} - 10^{-4}$ мм.

Для измельчения твердых веществ применяют также бытовые кофейные мельницы (кофемолки) и *гомогенизаторы Поттера и Эльвехейма* (рис. 131, *г*). Гомогенизатор состоит из вращающегося пестика *3* в толстостенной расширенной книзу пробирке *4*. Пробирка и пестик должны быть отшлифованы так, чтобы между ними оставался зазор меньше 1 мм. Пестик готовят из найлона или плексигласа (см. разд. 1.3). Электродвигатель *1* дает большое число оборотов, подбираемых для конкретных пестика и пробирки экспериментально. Вещество, подлежащее измельчению, помещают в пробирку, которую обертывают плотной тканью и медленно надевают на вращающийся во фторопластовом подшипнике *2* пестик. Пробирку поднимают и опускают так, чтобы ее содержимое проталкивалось между вращающимся пестиком и стенкой пробирки.

Гомогенизатор применяют для измельчения небольших количеств биологических материалов и органических веществ.

При работе с ним следует пользоваться экраном из органического стекла для предохранения глаз от возможного выброса вещества или осколков пробирки, которая может разбиться при неосторожном ее подъеме к быстро вращающемуся пестику.

К сожалению, все виды механического измельчения имеют общий недостаток: они приводят к загрязнению диспергируемого вещества материалом мелющих тел, как бы прочны они не были. Это особенно важно при получении особо чистых веществ, специальных видов оптически прозрачной керамики и люминофоров.

Кроме того, при механическом воздействии на частицы происходит изменение их кристаллической структуры, если она не отличается высокой стабильностью в интервале развивающихся температур и давлений. Например, кальцит $CaCO_3$ самопроизвольно при растирании переходит в арагонит с накоплением дислокаций, а кварц частично становится аморфным с повышением химической активности. Изменение размеров частиц вызывает появление и других новых свойств у вещества. Так, рентгеноаморфный ярко-красный сульфид сурьмы Sb_2S_3 с размером частиц $5 \cdot 10^{-3}$ мм становится оранжевым при уменьшении их диаметра в десять раз. Сине-черный оксид кадмия CdO становится желто-зеленым при измельчении до $2 \cdot 10^{-4}$ мм. Порошок желтого оксида свинца PbO при растирании делается темно-коричневым и т. п.

Химическое измельчение вещества связано с проведением целенаправленного синтеза и последующего термического разложения или восстановления полученного вещества до дисперсного продукта реакции. В частности, для получения некоторых высокодисперсных порошкообразных металлов их обычные порошки сначала превращают в карбонилы, формиаты или оксалаты, которые затем подвергают термическому разложению. Например, особо чистый порошок железа с размером частиц около 0,001 мм получают с использованием реакций:

$$Fe + 5CO \overset{t_1}{=} [Fe(CO)_5]; \quad [Fe(CO)_5] \overset{t_2}{=} Fe + 5CO\uparrow; \; t_2 > t_1.$$

Пар пентакарбонила железа разлагается при 400 °C в вакууме. Более высокая температура вызывает агрегацию частиц – тончайшие шарики железа соединяются в нити.

Мельчайшие частицы никеля можно получить либо таким же способом, либо обработкой сплава никеля с алюминием водным раствором KOH или NaOH:

$$2Al + 6KOH + 6H_2O = 2K_3[Al(OH)_6] + 3H_2\uparrow.$$

В результате этой реакции никель остается в виде частиц размером до $5 \cdot 10^{-6}$ мм. Такие размеры частиц никеля механическим измельчением металла получить невозможно.

Наиболее распространенный способ производства тонких порошков оксидов металлов – термическое разложение ацетатов, карбонатов, нитратов и сульфатов металлов. Так, при термическом разложении на воздухе при 400 °С нитрата гексаакважелеза(III) $[Fe(H_2O)_6](NO_3)_3$ образуются самые мелкие (около $5 \cdot 10^{-5}$ мм), а вместе с тем и наиболее однородные по размерам частицы оксида Fe_2O_3. Порошок Fe_2O_3, остающийся после термического разложения карбоната $FeCO_3$, оксалата FeC_2O_4 и сульфата $Fe_2(SO_4)_3$ железа, является более крупным и менее однородным, проявляющим к тому же склонность к агрегации.

7.2. Высушивание и прокаливание порошков

Под высушиванием твердых веществ понимают удаление из них жидкой фазы, чаще всего воды. Продолжительность высушивания зависит от количества вещества, его дисперсности, толщины слоя, парциального давления пара удаляемой жидкой фазы в окружающей вещество среде. Чем тоньше слой вещества, меньше размеры его частиц и меньше парциальное давление пара над удаляемой жидкостью, тем быстрее идет высушивание при той же самой температуре.

Прежде чем приступить к высушиванию порошка жидкую фазу удаляют возможно более полно механическим путем, например тщательным отсасыванием на фильтре (см. разд. 9.4), прессованием, центрифугированием и другими операциями. Этим не только сокращается время сушки, но нередко повышается чистота вещества.

Высушивание осуществляют, выдерживая вещества на воздухе, пропуская сухой воздух или сухой инертный газ через слой вещества. Для удаления примеси воды прибегают к нагреванию порошков в сушильном шкафу (см. разд. 6.10) или под инфракрасной лампой (см. разд. 6.4), выдерживают их в эксикаторе над осушающим реагентом (см. разд. 2.3), применяют экстракцию примеси воды растворителем, смешивающимся с ней, но не растворяющим осушаемое вещество, наконец, высушивание возможно путем вакуумирования.

Осушающие вещества, чаще всего применяемые в эксикаторах и других приборах для удаления примеси влаги из порошков, приведены в табл. 27.

Из табл. 27 следует, что декаоксид тетрафосфора P_4O_{10} является наиболее эффективным осушающим реагентом, но он

Таблица 27. **Эффективность высушивающих веществ (20 °С, p = = 101325 Па)**

Осушитель	γ, мг/л	Давление водяного пара, Па	Осушитель	γ, мг/л	Давление водяного пара, Па
P_4O_{10}	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$CaCl_2$	0,14	19.0
$Mg(ClO_4)_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-2}$	CaO	0,20	27,0
KOH (плавл.)	$2 \cdot 10^{-3}$	0,40	H_2SO_4	0,30	40,0
H_2SO_4 (98%)	$3 \cdot 10^{-3}$	0,40	$ZnCl_2$	0,80	107
$CaSO_4$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,50	$CuSO_4$	1,40	187

Примечание: γ – содержание влаги в воздухе в состоянии равновесия над осушающим веществом.

очень неудобен в обращении. Поглощая влагу в результате реакции

$$P_4O_{10} + 2H_2O = (HPO_3)_4,$$

P_4O_{10} превращается в клейкую массу тетраметафосфорной кислоты. Поэтому перед помещением P_4O_{10} в эксикатор его наносят на стеклянную или асбестовую вату и кусочки пемзы. Для этого, например, пемзу нагревают в фарфоровой чашке до 100 °С, смачивают концентрированной H_3PO_4 и добавляют порошок P_4O_{10}. В результате образуются удобные в обращении кусочки осушителя, которые меняют, когда они покрываются вязкой пленкой.

Хорошим высушивающим средством является триоксид дибора B_2O_3, образующийся при нагревании борной кислоты $B(OH)_3$ до 700 °С. Правда, после поглощения 25% воды он покрывается пленкой $B(OH)_3$, препятствующей дальнейшей его реакции с водой. Было найдено, что смесь B_2O_3 с H_2SO_4 (80% B_2O_3 и 20% H_2SO_4), являющаяся твердым сухим веществом, поглощает воду в количестве более 70% от своей массы.

Тетраоксохлорат магния $Mg(ClO_4)_2$ (ангидрон) по эффективности высушивания не уступает P_4O_{10}, но более удобен в обращении. Зерна $Mg(ClO_4)_2$ при поглощении пара воды не слипаются. Этот реагент может поглощать воду в количестве до 60% от своей массы. Образующийся тригидрат $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ по осушающему действию сопоставим с концентрированной H_2SO_4. Следует заметить, что $Mg(ClO_4)_2$ поглощает также пар этанола C_2H_5OH, ацетона $(CH_3)_2CO$ и пиридина C_5H_5N. Регенерировать осушитель в этом случае нельзя, так как при нагревании легко происходит взрыв. Увлажненный же $Mg(ClO_4)_2$ можно снова вернуть в рабочее состояние нагреванием в вакууме до 220 °С. Тригидрат при удалении воды плавится при 145 °С, безводная же соль при нагревании не образует жидкой фазы и при температуре выше 250 °С разлагается.

Безводный плавленый KOH относят к числу эффективных осушителей, по своему действию сравнимых с H_2SO_4.

Серную кислоту помещают в эксикатор только в чашках с плоским дном, наполненных пемзой, сухим бесцветным песком или обрезками небольших стеклянных трубок во избежание расплескивания кислоты. Чашку с кислотой меняют, когда кислота потемнеет, станет коричневой, из-за попадания из воздуха примесей органического происхождения. Кислоту нельзя применять в вакуум-эксикаторах, так как ее пар насыщает воздух. По этой же причине серной кислотой не пользуются при высушивании веществ, с которыми она может взаимодействовать. Рекомендуют помещать в эксикатор не чистую H_2SO_4, а ее смесь с сульфатом бария $BaSO_4$: 18 г $BaSO_4$ на 1 л H_2SO_4 плотностью 1,841 г/мл. При понижении концентрации H_2SO_4 в процессе поглощения влаги до 93% из такого бесцветного раствора начинают выделяться шелковистые кристаллы $BaSO_4 \cdot 2H_2SO_4 \cdot H_2O$. Их появление – признак необходимости замены кислоты в эксикаторе.

В качестве осушающего вещества пригоден и безводный сульфат кальция $CaSO_4$ (см. табл. 27), который, поглощая пар воды, постепенно превращается в порошкообразный дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Хлорид кальция $CaCl_2$ (табл. 27) – осушитель средней эффективности. Его применяют в виде порошка или кусков. Это осушитель многократного использования: отработанный реагент достаточно прокалить и отсеять мелкие частицы, и он снова готов к употреблению. Однако при прокаливании $CaCl_2$ обогащается примесью $Ca(OH)_2$, а при плавлении ее содержание достигает 0,5 – 1,0%. Хлорид кальция – быстро действующий осушитель, способный поглощать до 97% воды в расчете на сухую массу. При дальнейшем поглощении влаги реагент расплывается.

Рекомендуют перед использованием $CaCl_2$ сплавить в платиновой чашке с хлоридом аммония NH_4Cl при 800 °С (на 100 г $CaCl_2$ берут 3 – 4 г NH_4Cl). Расплавленную массу выливают на железную сковородку и после затвердевания еще горячую массу разбивают на куски и закрывают в стеклянной банке с резиновой пробкой для хранения.

В качестве осушителей в эксикаторах применяют такие адсорбенты, как силикагель $SiO_2 \cdot xH_2O$ и алюмогель $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, последний более эффективен. Для наблюдения за состоянием адсорбента к нему добавляют немного безводного хлорида кобальта $CoCl_2$, имеющего синий цвет. При поглощении влаги до парциального давления водяного пара 470 Па адсорбент становится фиолетовым, а когда количество поглощенной воды достигнет 20% от его массы, он приобретает розовую окраску из-за образования $[Co(H_2O)_6]Cl_2$. Адсорбенты с розовой окраской регенерируют нагреванием: Al_2O_3 до 175 °С, а SiO_2 – до 200 °С. Практически достижимая степень обезвоживания вещества при использовании силикагеля, равная парциальному давлению пара воды над ним, составляет 3 Па, но его способность поглощать влагу при небольшом парциальном давлении пара воды в эксикаторе значительно меньше, чем у $CaCl_2$ и H_2SO_4.

Для более быстрого и полного высушивания порошков с помощью осушителей, приведенных в табл. 27, применяют вакуум-эксикаторы (см. рис. 32, *б*), присоединяя их на короткое время к водоструйному насосу (см. разд. 10.8). Кран вакуум-эксикатора следует закрывать, как только будет достигнуто максимально возможное разряжение и лишь изредка и ненадолго производить повторное подключение к вакуумной системе, чтобы удалить воздух, появившийся в эксикаторе из-за недостаточной его герметичности.

Высушивание вещества на открытом воздухе в обычных условиях (18 – 25 °С, давление 0,1 МПа) проводят, разместив порошок тонким слоем на чистой стеклянной пластинке или пластинке из полимерного материала. При высушивании порошка на фильтровальной бумаге легко загрязнить его волокнами бумаги. Толщина слоя высушиваемого порошка не должна превышать 1 см. Периодически вещество перемешивают шпателем. Для защиты от пыли над порошком помещают под углом стеклянную пластинку. Полученное таким способом вещество называют воздушно-сухим. Оно имеет весьма неравномерное распределение остаточной влаги по объему. Высушивание порошков на воздухе – операция продолжительная, и к ней прибегают редко.

Высушить вещество до воздушно-сухого состояния можно на фильтре после отсасывания маточного раствора. Такое высушивание производят при помощи простого прибора, устройство которого приведено на рис. 132, *а*. Прибор состоит из склянки Бунзена *1*, присоединенной к водоструйному насосу (см. рис. 258). Воздух, просасываемый через осадок, вначале проходит поглотительную колонку *7*, наполненную гранулированным осушителем (см. табл. 27), затем остатки влаги вымораживаются в ловушке *6*, погруженной в жидкий азот, находящийся в сосуде Дьюара *5*.

Высушиваемый осадок в воронке Бюхнера *2* (см. рис. 200, *а*) перед просасыванием через него воздуха разрыхляют стеклян-

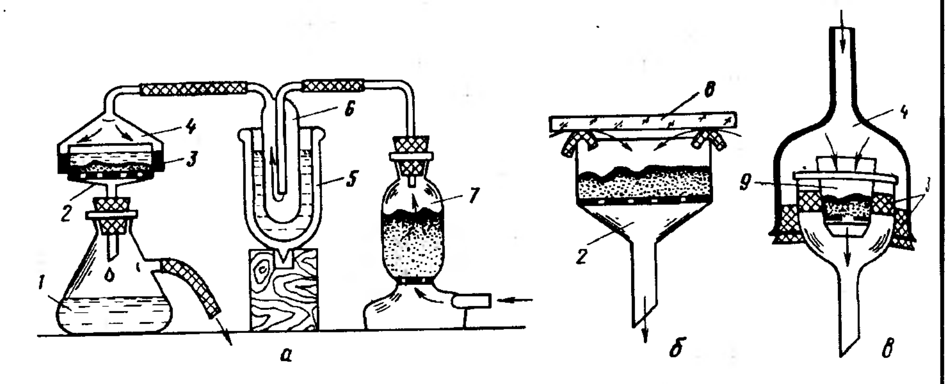


Рис. 132. Высушивание осадка на фильтре при помощи воронки Бюхнера (*а*, *б*) и стеклянного пористого фильтра (*в*)

ным шпателем, а затем при помощи резинового кольца *3* одевают воронку *4*. В тех случаях, когда чистота вещества не требует особой заботы, можно закрывать сверху воронку Бюхнера *2* от попадания грубой пыли из воздуха часовым стеклом или плоской стеклянной пластинкой *8* (рис. 132, *б*), подложив под нее тонкие изогнутые стеклянные палочки или кусочки резиновой трубки для образования зазора, через который воздух поступает в воронку.

Подобным образом можно высушивать осадок и на стеклянном пористом фильтре *9* (рис. 132, *в*), закрыв его предварительно воронкой *4* при помощи резинового кольца *3*. Но в последних двух случаях содержание остаточной влаги в осадке будет определяться значением парциального давления водяного пара воздуха (табл. 28), превышающим последнее на 10 – 15%. Из табл. 28 следует, что подогретый и предварительно высушенный воздух будет лучше извлекать влагу из осадка на фильтре.

Сушильные шкафы (см. разд. 6.10) для удаления остаточной влаги из порошков применяют довольно часто, если они не разлагаются и не плавятся при температуре высушивания. При таком высушивании на поверхности порошков, особенно мелких, может образоваться плотная корка, значительно снижающая скорость удаления жидкой фазы. В этом случае рекомендуют в процессе сушки многократно вынимать из сушильного шкафа сосуд с веществом и перемешивать порошок шпателем или стеклянной палочкой.

Вещества, разлагающиеся при нагревании до 100 °С, высушивают в вакуум-сушильных шкафах. Небольшие порции веществ сушат в "сушильных пистолетах" (см. рис. 127), выбирая для обогрева вещества жидкость с температурой кипения, близ-

Таблица 28. **Содержание влаги в воздухе при давлении 0,1 МПа**

Температура воздуха, °С	Давление водяного пара в воздухе, Па	Содержание влаги в воздухе, мг/л	Температура воздуха, °С	Давление водяного пара в воздухе, Па	Содержание влаги в воздухе, мг/л
18	2063,5	17,3	23	2808,6	23,7
19	2196,8	18,4	24	2983,2	25,2
20	2338,1	19,6	25	3167,2	26,8
21	2486,0	20,9	26	3360,5	28,5
22	2643,3	22,3	27	3564,4	30,3

кой к температуре кипения удаляемой жидкой фазы. При высушивании легкоплавких веществ температура кипения жидкости в сушильном пистолете должна быть по крайней мере на 30 – 50 °С ниже их температуры плавления.

Инфракрасные излучатели (см. разд. 6.4) дают поток энергии, позволяющий вести сушку порошков при более низкой температуре, чем в сушильных шкафах, и с большой скоростью. Сначала после включения ИК-излучателя в центр освещенного круга помещают термометр и определяют температуру нагревания поверхности. Поднимая и опуская излучатель, создают требуемую температуру и только затем в центр освещенного круга ставят фарфоровую или кварцевую чашку с осушаемым веществом.

Экстракционное обезвоживание твердых веществ осуществляют чаще всего одним из двух приведенных ниже методов. Вещество помещают в тигель с пористым стеклянным фильтром (см. разд. 1.5), соединенный через колбу Бунзена с водоструйным насосом, и промывают небольшими порциями органического растворителя, извлекающего из вещества жидкую фазу, но не изменяющего состав твердого вещества и практически его не растворяющего. В этой операции вещество некоторое время должно находиться под слоем растворителя и только затем следует включать водоструйный насос и тщательно отсасывать жидкость. После этого вакуум отключают, наливают очередную порцию растворителя и повторяют операцию.

По другому методу в коническую колбу с порошком наливают порцию растворителя, содержимое колбы перемешивают (см. разд. 9.2) вручную или механическим способом в течение нескольких минут, затем дают смеси отстояться, декантируют (см. разд. 9.5) растворитель, добавляют новую его порцию и операцию повторяют. Число добавленных порций и объем каждой из них устанавливают экспериментально. С последней порцией растворителя вещество переносят на стеклянный фильтр и остаток растворителя удаляют, пропуская воздух (см. рис. 132).

Влагу из некоторых неорганических веществ можно удалить, применяя эти методы при помощи этанола с последующей обработкой порошка ацетоном или диэтиловым эфиром, извлекающими остатки спирта, заканчивая последнюю операцию просасыванием сухого воздуха.

Прокаливание вещества – нагревание до температуры выше 400 – 500 °С с целью удаления летучих веществ, озоления после предварительного сжигания органических веществ, например бумажного фильтра, разложения вещества, достижения постоянной массы и т. п. Прокаливание проводят в тиглях или лодочках (см. рис. 62, *г*), в электрических (см. рис. 120), индукционных (см. рис. 124), газовых (см. рис. 126) печах и на газовых горелках (см. рис. 112).

Прокаливание вещества ведут, постепенно повышая температуру, и во избежание потерь тигли закрывают крышкой. Если прокаливаемое вещество содержит органические компоненты, сначала при слабом нагревании сжигают органическую часть так, чтобы не образовалось пламя. Эту операцию проводят в открытом тигле, а после обугливания вещества закрывают тигель крышкой.

При гравиметрическом анализе для перевода осадка в весовую форму его вместе с бумажным фильтром (см. разд. 1.5) извлекают из воронки пинцетом с полиэтиленовыми наконечниками и переносят в прокаленный до постоянной массы тигель. Затем концы фильтра завертывают внутрь тигля с помощью тонкой стеклянной палочки так, чтобы осадок оказался со всех сторон окруженным бумажным фильтром. Рекомендуют предварительно складывать бумажный фильтр с осадком перед его помещением в тигель (рис. 133). Полученный после сложения фильтр в виде квадратика *6* с осадком *7* внутри него вкладывают в тигель.

Тигель с фильтром ставят в фарфоровый треугольник (см. рис. 14, *в*) и слабо нагревают на небольшом пламени горелки (см. разд. 6.2) до полного высыхания осадка. После этого нагревание усиливают для озоления фильтра, который при этом должен обугливаться, но не гореть. Если фильтр загорелся, нужно отставить горелку, а тигель прикрыть крышкой, чтобы пламя погасло. Когда фильтр перестанет дымиться, тигель кладут в фарфоровом треугольнике наклонно – для лучшего доступа воздуха – и время от времени поворачивают щипцами (см. рис. 14, *д*, *ж*), чтобы выгорел налет продуктов осмоления на его стенках. После этого тигель ставят вертикально, закрывают крышкой и продолжают прокаливание еще 20 – 30 мин до постоянной массы.

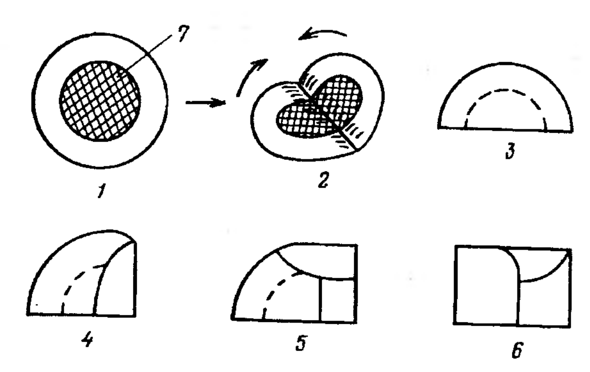


Рис. 133. Складывание бумажного фильтра с осадком:
1 – 6 – последовательность операций складывания фильтра; *7* – слой осадка

При прокаливании в муфельной печи в случае загорания фильтра тигель извлекают из муфеля и закрывают крышкой. Только после исчезновения пламени его снова ставят в муфель для продолжения прокаливания. Некоторые исследователи предпочитают озолять фильтр на газовой горелке, а затем уже ставить тигель закрытый крышкой в муфельную печь для прокаливания.

После прокаливания тигель берут щипцами и ставят для охлаждения на керамическую плитку, а затем еще нагретый помещают в эксикатор для окончательного охлаждения. От прикосновения холодных щипцов глазурь на стенках фарфорового тигля может растрескиваться, поэтому концы щипцов, прежде чем брать ими раскаленный тигель, следует слегка нагреть в муфеле или в пламени горелки.

При прокаливании вещества в тигле Гуччи (см. рис. 200, *б*) с бумажной массой в качестве фильтра (см. разд. 1.5) поступают так же, как и при прокаливании осадка с бумажным фильтром. Только в этом случае после сгорания бумаги возможна потеря вещества через перфорированное дно тигля. Поэтому тигли Гуччи перед прокаливанием всегда вставляют в фарфоровый тигель несколько больших размеров, предварительно обернув полоской увлажненного асбеста. Зазор между стенками двух тиглей не должен быть больше 2 – 3 мм. Рекомендуют наружный тигель с асбестовой вкладкой готовить заранее. Для этого тигель Гуччи обертывают полоской увлажненного асбеста и, нажимая, вдавливают в наружный тигель, затем их вместе высушивают, после чего тигель Гуччи извлекают, а наружный тигель вместе с асбестовым кольцом прокаливают и охлаждают. Такой наружный тигель можно многократно использовать для прокаливания тигля Гуччи с осадком.

7.3. Просеивание сухих порошков

Просеивание порошков проводят для отделения наиболее крупных или наиболее мелких фракций частиц от остальной массы. Просеивание ведут при помощи металлических, пластмассовых или тканевых сит с калиброванными отверстиями. Крупность (размер) частиц выражают в миллиметрах. Например, крупность частиц 0,175 мм означает, что размер частиц менее 0,175 мм (зерна вещества прошли через отверстия сита с диаметром 0,175 мм). Обычно номера проволочных сит с квадратными отверстиями соответствуют размеру (в мм) стороны отверстия. Так сито № 0075 имеет сторону квадратного отверстия 0,075 мм.

В некоторых странах для характеристики дисперсности вещества применяют единицу меш (от англ. mech – петля сети, отверстие сита). Эта единица характеризует в плетеных проволочных ситах число отверстий, приходящихся на 1 дюйм^2 (6,45 см^2). Соотношение меш и мм следующее: 200 меш – 0,074 мм, 100 меш – 0,147 мм, 80 меш – 0,18 мм, 50 меш – 0,30 мм, 20 меш – 0,83 мм и 10 меш – 1,651 мм.

Для просеивания небольших порций порошка применяют пробирочный встряхиватель (рис. 134, *а*). В пробирку *2*, нижнее отверстие которой закрыто ситом *3* с отверстиями нужного размера, насыпают порцию порошка и встряхиванием вверх и вниз вместе с сосудом *4*, являющимся приемником, и пробкой *1* разделяют порошок на две фракции: остаток на сите *3* и просев, собранный в сосуде *4*. Просев выражают в % от общей массы просеиваемого вещества. Просев можно дальше пропустить через сито с меньшим диаметром отверстий и получить в зависимости от числа использованных сит набор фракций частиц определенного размера.

Вещество с размером частиц меньше 0,04 мм, как правило, не просеивается. На ситах с размером ячейки менее 0,04 мм даже очень сухие порошки размазываются и сильно прилипают. Поэтому обратную сторону таких сит все время очищают тонкой кисточкой.

Просеивание можно проводить, используя приспособление (рис. 134, *б*). От широкой (100 – 150 мм) стеклянной или полимерной трубы отрезают кольцо *1* высотой 50 – 100 мм и наплавляют на одном конце бровку для закрепления сита *2* при помощи резинового кольца *4*. Просеивают порошок вручную, как при использовании обычного решета, и просев собирают в сосуде *3*.

Если нужно разделить порошок одновременно на несколько фракций, применяют вибрационный аппарат, содержащий несколько сит *3* (рис. 134, *в*). Цилиндрическая камера *1* при помощи эксцентрика *4* и пружин *5* приводится в горизонтальные и вертикальные колебания. При определенной частоте ка-

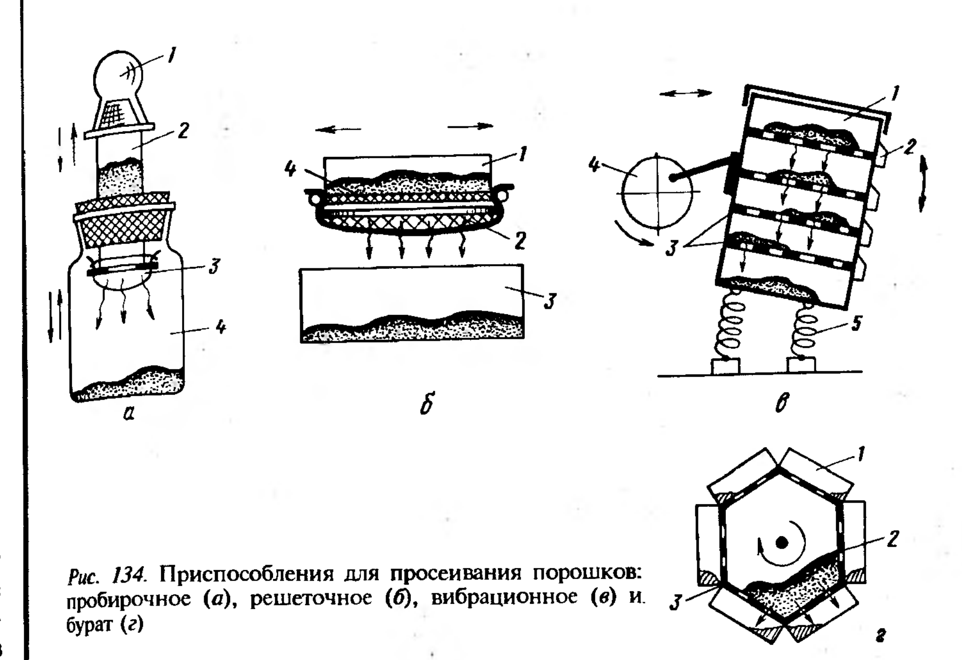


Рис. 134. Приспособления для просеивания порошков: пробирочное (*а*), решеточное (*б*), вибрационное (*в*) и бурат (*г*)

чаний сит частицы порошка подбрасываются, что способствует расслоению порошка и предотвращает забивание отверстий сит. Оставшиеся на ситах крупные частицы скатываются в карманы *2*, откуда и извлекаются после остановки аппарата. Самые крупные частицы снимаются с верхнего сита, а самые мелкие – со дна корпуса *1*.

Применяют также очень удобный для разделения порошка на фракции аппарат, называемый буратом (рис. 134, *г*). Бурат (многогранный грохот) имеет шестигранный барабан *3*, каждая грань которого представляет собой съемное плоское сито (половина грани) и приемник просева *1*, закрывающий всю грань. Внутрь барабана засыпают порошок и приводят барабан во вращение (0,7 – 1,0 м/с). Бурат устанавливают с наклоном 6 – 10°, поэтому верхняя половина грани работает как сито, а более низкая служит крышкой приемника просева. Недостаток бурата – легкая забиваемость отверстий сит, так как порошок не встряхивается.

Приблизительное представление о величине частиц порошка можно получить при растирании его пальцами. Если диаметр частицы меньше 10^{-4} мм, то порошок кажется жирным и втирается в кожу, а при размере частиц около 0,01 мм порошок на ощупь явно зернистый.

Тонкие проволочные сита очень чувствительны к механическому и химическому воздействию многих твердых веществ. Поэтому после использования их прополаскивают чистой водой и высушивают в сушильных шкафах при температурах не выше 105 °С.

7.4. Смешивание порошков

Получение однородной смеси из порошков разного состава – одна из труднейших задач химической технологии, почти не разрешимая в лабораторных условиях. Более или менее однородная смесь из нескольких порошков получается только при близких размерах частиц, иначе в процессе смешения более крупные частицы будут собираться в одной части объема смеси, а мелкие – в другой.

Небольшие количества порошков разных веществ смешивают в ступке (см. рис. 60) или путем многократного встряхивания в широком закрытом бюксе (см. рис. 57) при различных его поворотах.

Сравнительно большие массы порошков смешивают в шаровых мельницах (см. рис. 131, *а*) с одним или двумя шарами.

Для неабразивных порошков можно изготовить из органического стекла и других прозрачных полимерных материалов (см. разд. 1.3) малогабаритные смесители, схемы которых приведены на рис. 135.

В U-образный смеситель *1* (рис. 135, *а*) порошки *2* загружаются через крышку *3*. При вращении смесь разделяется на две части, которые затем снова объединяются, ссыпаясь из колен на крышку. Число оборотов такого смесителя подбирают экспериментально.

В кубическом смесителе (рис. 135, *б*) более или менее однородную смесь порошков *2* можно получить только для сравнительно крупных частиц, так как в нем смесь не разделяется на части. Мелкие частицы из-за повышенной слипаемости могут перемещаться по стенкам куба слоями без перемешивания. Засыпают порошки через крышку *3*.

Барабанная мешалка *1* (рис. 135, *в*) имеет небольшие полки *2*, вытянутые вдоль барабана, вращаемого роликами *4*. Смесь порошков *3*, захватываемая полками, непрерывно делится на части и пересыпается, чем достигается эффективное перемешивание.

Несколько более сложную конструкцию имеет лабораторный смеситель с двумя вращающимися в противоположные стороны лопастями (рис. 135, *г*). Лопасти *1* вращаются в корытообразном сосуде *4*, дно которого имеет форму двух полуцилиндров. В таком смесителе одновременно смешиваются порошки путем

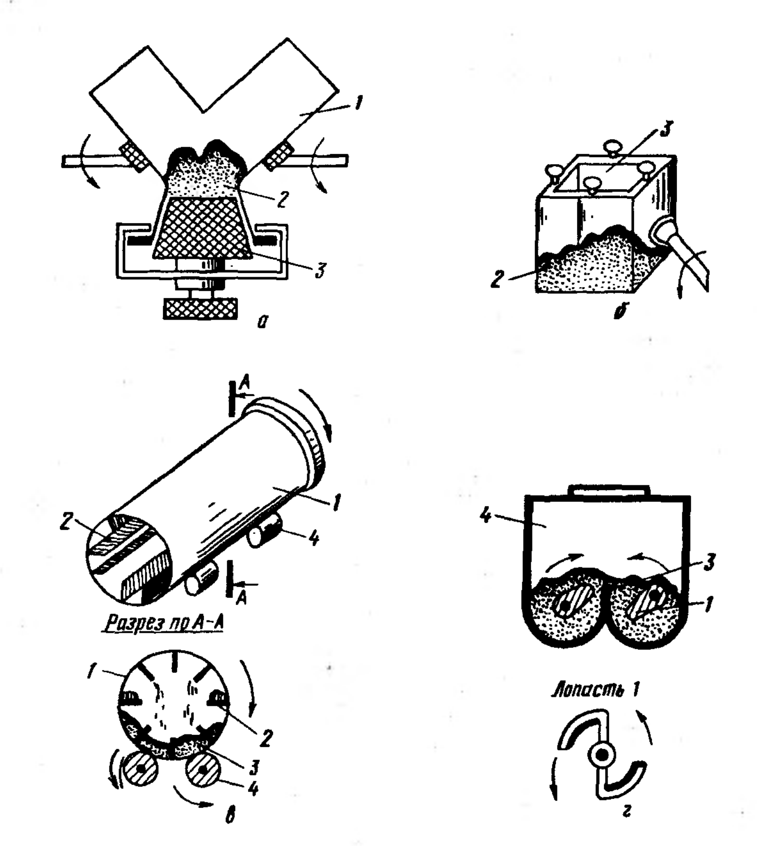


Рис. 135. Лабораторные смесители: U-образный (*а*), кубический (*б*), барабанный (*в*) и седлообразный (*г*)

вминания и деления перемешиваемой массы. Частично в смесителе порошки перетираются. Лопасти имеют неодинаковое число оборотов для устранения встречи разделенных седлом *3* слоев порошков.

Более надежным способом получения однородной смеси из нескольких порошков является способ превращения их в суспензию добавлением к исходной смеси индифферентной жидкости. После интенсивного перемешивания полученной суспензии (см. разд. 9.2) жидкость удаляют выпариванием (см. разд. 9.3), а остаток твердой фазы измельчают.

7.5. Хранение

Хранят твердые вещества, подготовленные для анализа, синтеза или исследования, как правило, в бюксах (см. рис. 57), в небольших склянках и колбах с полиэтиленовыми или фтороплас-

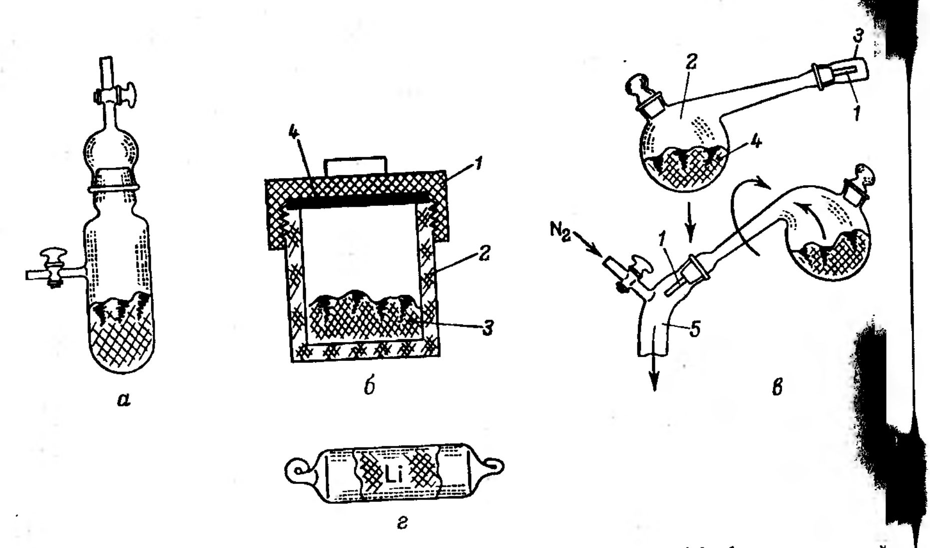


Рис. 136. Сосуды для хранения веществ: пробирка Шленка (*а*), фторопластовый бюкс (*б*), реторта (*в*) и туба (*г*)

товыми пробками. Применение стеклянных пришлифованных пробок не рекомендуется из-за возможного заедания (см. разд. 2.5).

Если вещество взаимодействует с кислородом и влагой воздуха, его хранят в пробирках Шленка (рис. 136, *а*), позволяющих создавать внутри них вакуум или инертную атмосферу. Применяют для хранения нестабильных на воздухе в обычных условиях порошков и ампулы (см. рис. 55). Пробирки Шленка и ампулы заполняют в сухих камерах (см. рис. 130). Для текущих работ порошки хранят в чашках Коха (см. рис. 61, *б*).

Шленк Вильгельм (1879 – 1943) – немецкий химик-экспериментатор, конструктор многих лабораторных приборов.

Гидроксиды и оксиды щелочных и щелочноземельных металлов *3* хранят в герметичных фторопластовых или полиэтиленовых сосудах *2* (рис. 136, *б*), имеющих резьбовую пробку *1* с полимерной прокладкой *4*. Загружают и разгружают такие сосуды только в сухих камерах, освобожденных от присутствия примесей оксидов углерода, серы, азота и сероводорода.

Для внесения таких и им подобных веществ *4* в реакционный сосуд применяют небольшую реторту *2* (рис. 136, *в*) со шлифом на конце *1*, закрываемом пришлифованной пробиркой *3*. Реторту предварительно заполняют порошком *4* в сухой камере, затем ее подносят к заправочной трубке *5* реактора, вынимают из трубки пробку, открыв кран для поступления азота, и вставляют

в трубку *5* отросток *1* реторты, освободив его от защитной пробирки *3*. Поворачивая реторту, медленно пересыпают порошок в реакционный сосуд.

Хранить щелочные и щелочноземельные металлы следует в особых условиях. Литий хранят в герметично закрытых стальных сосудах под слоем пастообразной массы из парафина и минерального масла или в тонкостенных оболочках-тубах из алюминия и меди (рис. 136, *г*). Допускается хранение лития под слоем обезвоженного бензола или бензина (плотность 0,56 г/мл) в заполненных доверху и плотно закрытых стеклянных сосудах с пришлифованной стеклянной пробкой. Другие щелочные металлы, а также щелочноземельные металлы хранят либо в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере азота, либо в стеклянных сосудах под слоем обезвоженного минерального масла. При хранении щелочных металлов в обезвоженном керосине наблюдается окисление их поверхности.

Для удаления следов влаги и кислорода из минерального масла в него заливают расплавленный металлический калий и полученную смесь периодически встряхивают в течение одного-двух дней, после чего масло отфильтровывают в сухой камере. Перед применением металлов масло смывают с их поверхности бензином или бензолом, следы которых затем удаляют испарением в вакууме или инертной атмосфере.

7.6. Возгонка (сублимация) и десублимация

Возгонкой, или сублимацией, называют процесс перехода твердой фазы в парообразное состояние без плавления, а *десублимацией* – процесс кристаллизации твердой фазы из пара, минуя жидкое состояние.

Возгонка вещества в обычных условиях происходит только тогда, когда давление, отвечающее тройной точке вещества $T_т$ (рис. 137) выше атмосферного. Равновесие твердая фаза – пар отражают точки кривой 0 – $T_т$: стрелка *4* указывает на процесс сублимации, а стрелка *5* – на процесс десублимации. Выше точки $T_т$ идет кривая испарения жидкости, заканчивающаяся критической точкой K.

Возгонку применяют для дополнительной очистки небольших количеств вещества от малолетучих примесей или малолетучего вещества от легколетучих примесей. Важным преимуществом возгонки по сравнению с кристаллизацией того же вещества из раствора (см. разд. 9.6) является исключение из процесса очистки растворителя, который часто должен быть очень чистым.

Простейший сублиматор состоит из химического стакана *4* (рис. 138, *а*) с возгоняемым веществом и десублимационной

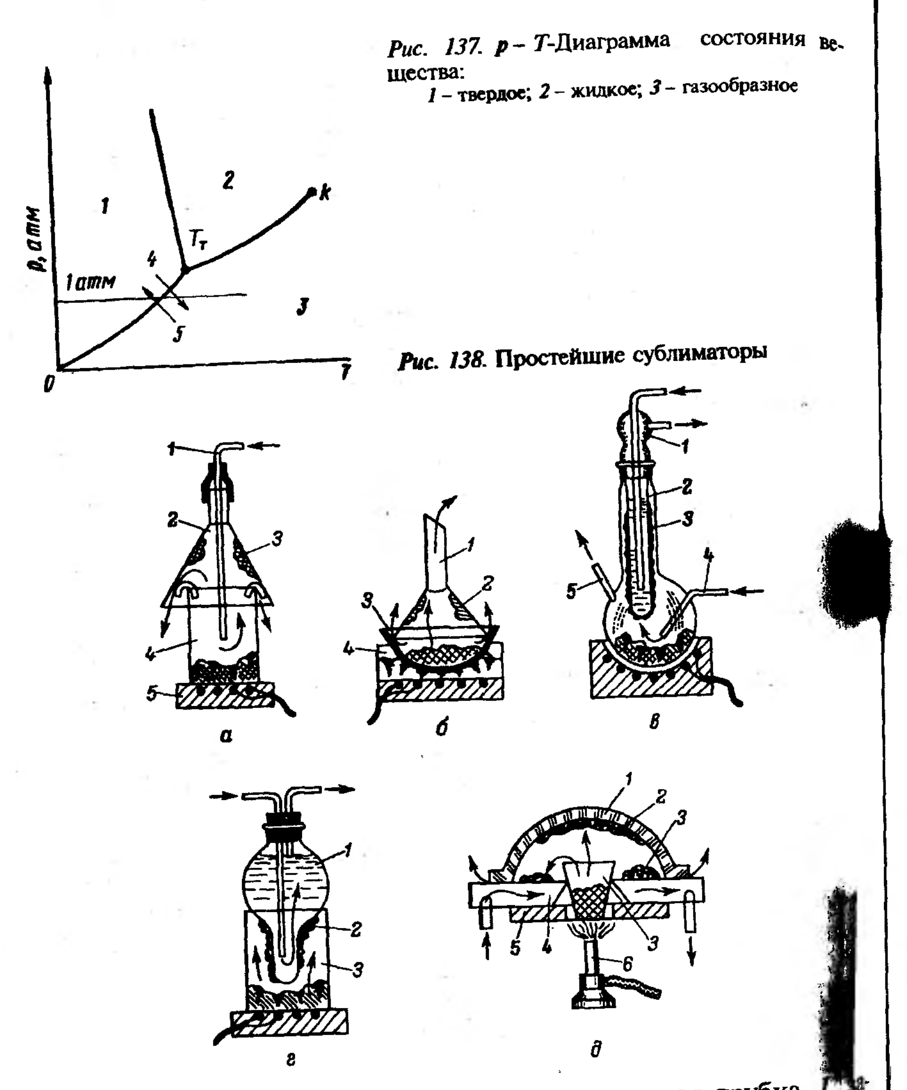


Рис. 137. $p - T$-Диаграмма состояния вещества:
1 – твердое; 2 – жидкое; 3 – газообразное

Рис. 138. Простейшие сублиматоры

воронки *2*, через которую пропущена стеклянная трубка *1*, закрепленная на конце трубки воронки обрезком резинового шланга. Стакан нагревают на электрической плитке *5*. Для увеличения скорости возгонки через трубку *1* подают из газометра (см. рис. 271) слабый поток необходимого газа или воздуха из любого микрокомпрессора. Газ (воздух) предварительно пропускают для удаления аэрозоля через фильтр Петрянова (см. разд. 1.5). Если для сублимации необходима инертная атмосфера, то над возгоняемым веществом пропускают слабый поток азота из

баллона (см. разд. 10.10), очищая его также при помощи тканевых фильтров.

Пар возгоняемого вещества, увлеченный потоком газа, омывает внутреннюю поверхность воронки, образуя на ней кристаллы десублимата *3*. Скорость потока газа следует регулировать. При большом потоке возрастает унос мелкодисперсной твердой фазы с поверхности нагреваемого вещества и десублимата.

Таким же простым сублиматором является фарфоровая чашка *3* с возгоняемым веществом (рис. 138, *б*), накрытая воронкой *1* и нагреваемая на песочной бане *4*. Для улучшения десублимации возгоняемого вещества *2* на внешнюю поверхность воронок накладывают влажную ткань или влажную фильтровальную бумагу (на рисунках они не показаны). Используют также воронки с охлаждающей рубашкой.

Рекомендуемые в ряде руководств сублиматоры, состоящие из колбы *2* (рис. 138, *в*) и пальчикового холодильника *1*, на котором образуются кристаллы *3* десублимата, не имеют особых преимуществ перед рассмотренными выше сублиматорами с воронками. Трубки *4* и *5* служат для создания потока газа.

Пальчиковый пришлифованный холодильник часто трудно удалить из горла колбы из-за заедания шлифа продуктами возгонки. Поэтому лучше конец горла колбы не шлифовать, а оставить на нем небольшие канавки для выхода газа. Кроме того, при извлечении холодильника с достаточно толстым слоем десублимата *3* происходит потеря последнего из-за обдирания его внутренними стенками выходного отверстия колбы. Чтобы избежать такой потери десублимата, применяют более простой прибор, состоящий из колбы-холодильника *1* (рис. 138, *г*) с проточной водой и химического стакана *3* с возгоняемым веществом. Десублимат *2* образуется на отростке колбы.

Оригинальный сублиматор типа диск – чашка (рис. 138, *д*) состоит из полого кварцевого диска *4* с проточной водой, закрытого сверху фарфоровой чашкой *1*. В центре круглого отверстия диска, лежащего на керамической пластине *5*, помещают тигель *3* с возгоняемым веществом, нагреваемым газовой горелкой *6*. В таком сублиматоре возгон *2* образуется не только на фарфоровой чашке, но и вокруг тигля на поверхности диска и может быть легко собран.

Во всех рассмотренных выше типах сублиматоров возможен местный перегрев твердой фазы, вызывающий растрескивание кристаллов с появлением аэрозоля вещества, уносимого с паром. Для устранения этого явления применяют сублиматоры с постоянной температурой нагрева вещества при помощи пара кипящей жидкости. Жидкость выбирают такую, чтобы ее температу-

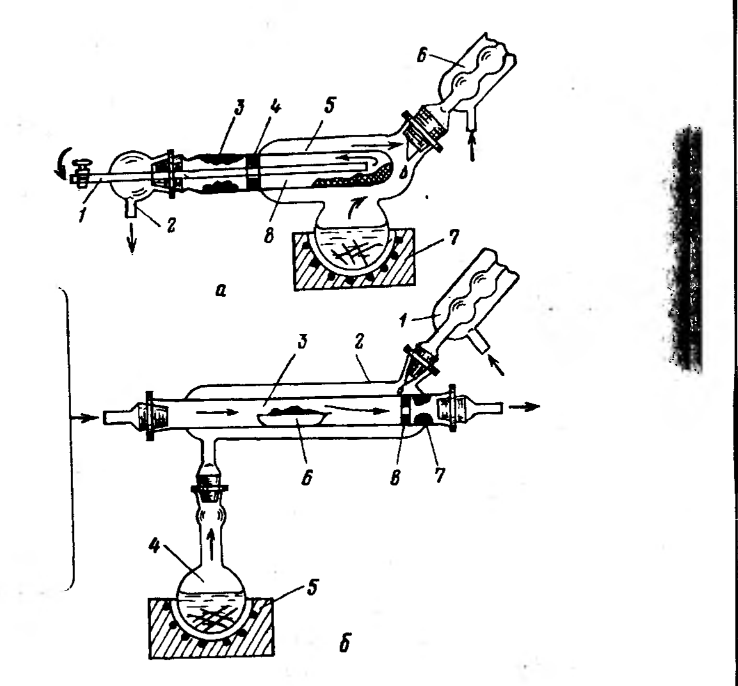


Рис. 139. Паровые сублиматоры:

б: *1* – обратный холодильник; *2* – кожух; *3* – трубка; *4* – колба; *5* – колбонагреватель; *6* – лодочка; *7* – возгон; *8* – диафрагма

ра кипения (см. табл. 16) была бы всего на 10 – 30 °С выше температуры возгонки вещества.

В сублиматорах типа *а* (рис. 139) порошок загружают в трубку *8* после удаления головки с краном, холодильника *6* и колбонагревателя *7*. Затем заливают необходимую жидкость в сосуд *5*, вставляют холодильник и головку с трубками *1* и *2*, стараясь не задеть газоподводной трубкой *1* слой порошка, и размещают сосуд *5* в колбонагревателе *7*. Как только закипит жидкость, начинают пропускать воздух или инертный газ через трубку *1*, регулируя скорость газа краном. Возгон *3* оседает в холодной части трубки *8*. Диафрагма *4* служит для обеспечения равномерной толщины слоя десублимата на холодной части поверхности трубки *8* и повышения степени десублимации.

Недостаток рассмотренного сублиматора – трудность удаления возгона *3* без частичного его загрязнения исходным порошком и необходимость извлечения его следов с мест десублимации. Кроме того, загрузке порошка в трубку *8* мешает диафрагма *4*.

Прибор со сквозной трубкой *3* (рис. 139, *б*) удобен тем, что он легко разбирается на части и лишен дефектов предыдущего сублиматора.

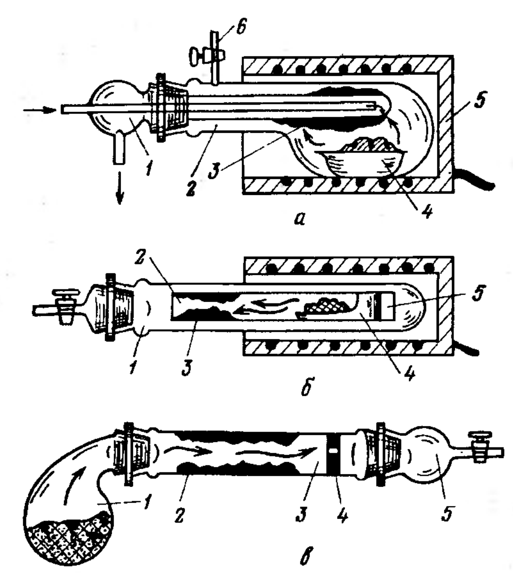


Рис. 140. Вакуумные сублиматоры с пальчиковым холодильником (*а*), с вставной трубкой (*б*) и пистолет Кемпфа (*в*):

а: *1* – пальчиковый холодильник; *2* – сосуд; *3* – возгон; *4* – лодочка; *5* – трубчатая печь; *6* – вакуумный кран

Количество получаемого десублимата растет с приближением охлаждающей поверхности к поверхности возгоняемого вещества, а увеличению скорости возгонки способствует применение вакуума со слабым потоком воздуха или другого газа.

Вакуум-сублиматор с пальчиковым холодильником *1* (рис. 140, *а*) состоит из сосуда *2* с лодочкой *4*. Нагревание сосуда *2* осуществляют в трубчатой печи *5*.

Вакуум-сублиматор с воздушным охлаждением (рис. 140, *б*) имеет широкую пробирку *1* со стеклянной трубкой *2*, вмещающей лодочку *4* овального типа, плотно входящую в трубку *2* задней своей частью. Поэтому десублимат *3* собирается преимущественно в передней части трубки. После окончания возгонки лодочку извлекают из правого конца *5* трубки *2*, не затрагивая возгон *3*. Такой сублиматор позволяет очень быстро удалить возгон без загрязнения его исходным веществом.

Удобным в применении является пистолет-сублиматор Кемпфа (рис. 140, *в*), пригодный и для дробной возгонки вещества. Реторту *1* пистолета опускают для нагревания в баню (см. разд. 6.1) или колбонагреватель (см. рис. 118), а возгон *2* собирают в трубке *3* с диафрагмой *4*. Возгон удаляют с поверхности трубки *3* фарфоровым или стеклянным шпателем в широкий бюкс (см. рис. 57) или чашку Коха (см. рис. 61) после уда-

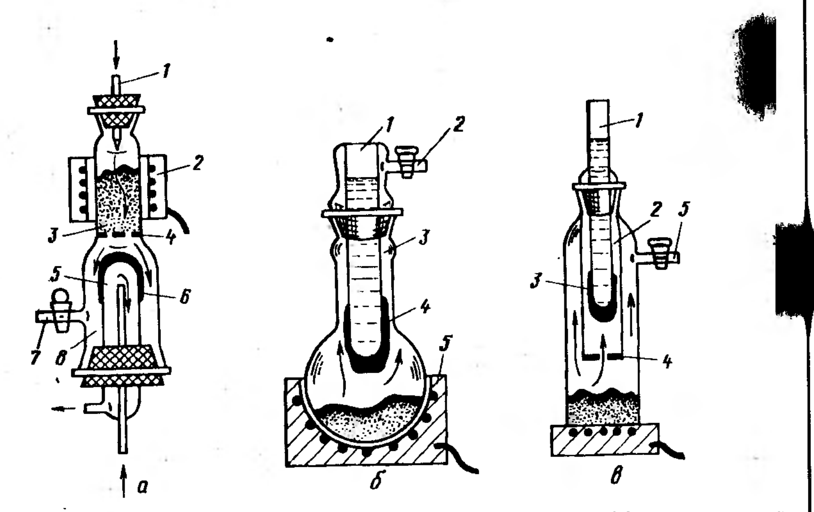


Рис. 141. Сублиматоры Солтиса (*а*), с вакуумной головкой (*б*) и с защитной рубашкой (*в*):

а: *1* – капилляр; *2* – электронагреватель; *3* – возгоняемое вещество; *4* – пористая пластинка; *5* – пальчиковый холодильник; *6* – десублимат; *7* – вакуумная трубка; *8* – сосуд;

б: *1* – карман с охлаждающей смесью; *2* – вакуумная трубка; *3* – сосуд; *4* – десублимат; *5* – колбонагреватель;

в: *1* – пробирка с охлаждающей смесью; *2* – защитная рубашка; *3* – десублимат; *4* – пористая пластинка; *5* – вакуумный кран

ления реторты *1*. Вакуумирование пистолета проводят через наконечник *5*.

Кемпф Теодор (1838 – 1923) – немецкий химик-органик, конструктор приборов по синтезу и очистке веществ.

Для вакуумной возгонки порошка в токе инертного газа пригодно устройство Солтиса (рис. 141, *а*). Вещество *3* помещают на пластинку *4* из пористого стекла. Верхний конец сосуда *8* закрывают пробкой с капилляром *1*, через который пропускают слабый ток инертного газа. Следуя за потоком газа, пар вещества проходит пористую пластинку *4* и осаждается на поверхности холодильника *5*.

Сублиматор с вакуумной головкой *2* имеет карман *1* (рис. 141, *б*), содержащий охлаждающую смесь (см. табл. 23 – 25). На наружной поверхности этого кармана происходит десублимация возгоняемого вещества.

В вакуум-сублиматоре с защитной рубашкой *2* (рис. 141, *в*) холодильником служит пробирка *1*, заполненная охлаждающей смесью. Рубашка *2* имеет пористую стеклянную пластинку *4*, которая препятствует загрязнению осаждающегося на пробирке *1* десублимата частицами исходного порошка, увлекаемыми его паром.

7.7. Приборы для осуществления химических транспортных реакций

Химическими *транспортными реакциями* называют обратимые гетерогенные реакции, сопровождающиеся переносом исходного твердого вещества из одной температурной зоны в другую в результате образования и разложения газообразных промежуточных соединений.

Например, оксид меди Cu_2O при 600 °C взаимодействует с хлороводородом, образуя газообразный Cu_3Cl_3, который переносится с потоком HCl в зону с более высокой температурой, где разлагается с выделением Cu_2O, уже освобожденного от многих примесей.

Транспортные химические реакции применяют для очистки веществ, получения монокристаллов металлов и неметаллов, для повышения срока службы ламп накаливания, создания полупроводниковых материалов.

По внешним признакам химические транспортные реакции напоминают процесс сублимации. Принципиальное различие между ними заключается в том, что в транспортных реакциях переносчиком вещества служат не его собственные пары, а пар более летучего промежуточного соединения, легко разлагающегося при иной температуре.

Известны два способа перемещения газовой фазы в транспортных реакциях: поточный и диффузионный (конвекционный).

В поточном способе применяют особо чистое газообразное вещество – газ-носитель X, пропускаемый над порошком *3* очищаемого вещества B с определенной скоростью (рис. 142, *а*). Образовавшееся в сосуде *2* промежуточное соединение $BX_{(г)}$ при температуре T_2 переносится потоком газа X в сосуд *5* с температурой T_5 ($T_2 >> T_5$), где разлагается:

$$BX_г = B_к + X_г.$$

Например, если над порошком германия Ge пропускать водородно-иодную газообразную смесь при 600 °C, то образуется GeI_2, переносимый потоком водорода в холодную зону с температурой 350 °C, где происходит выделение уже чистого Ge:

$$2Ge + 2I_{2г} \xrightarrow{H_2} 2GeI_{2г} \xrightarrow{H_2} Ge_к + GeI_{4г}$$

с содержанием примесей порядка $10^{-7} – 10^{-6}$%.

Следует иметь в виду, что в холодную зону переходят промежуточные соединения, образовавшиеся с эндотермическим эффектом.

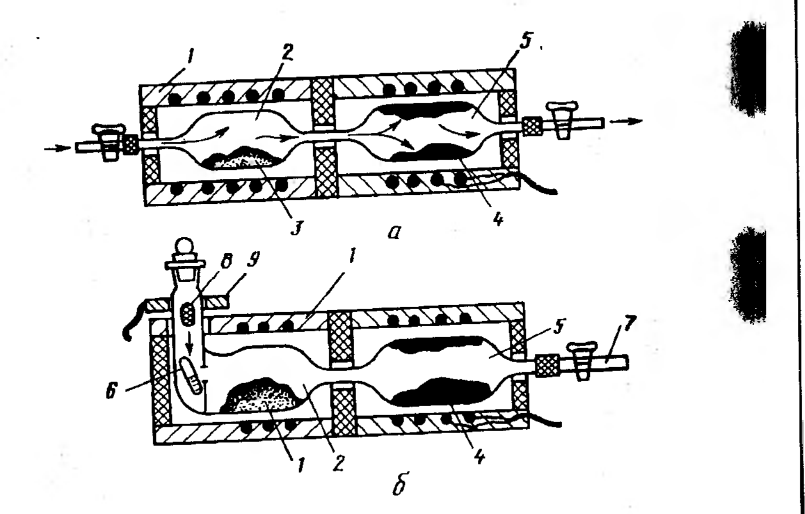


Рис. 142. Приборы для проведения транспортных реакций поточным (*а*) и диффузионным (*б*) способами:

1 – трубчатая печь; *2, 5* – сосуды; *3* – исходное вещество; *4* – десублимат; *6* – капилляры (ампулы) с веществом-носителем; *7* – вакуумный кран; *8* – магнитный ударник; *9* – соленоид

Особенности диффузионного способа можно рассмотреть на примере очистки порошкообразного никеля. В сосуд *2* (рис. 142, *а*) помещают порошкообразный никель *3*, предварительно отсоединив левую трубку с краном. Затем в сосуды *2* и *5* через левую трубку впускают монооксид углерода CO и нагревают с помощью трубчатой печи *1* до 50 °C для осуществления реакции

$$Ni_к + 4CO \rightleftarrows [Ni(CO)_4]_г.$$

Газообразный тетракарбонил никеля диффундирует в правый более нагретый сосуд *5*, где разлагается:

$$[Ni(CO)_4]_г \rightleftarrows Ni_к + 4CO.$$

Выделяющиеся кристаллы никеля *4* оседают на стенках ампулы *5*, а освободившийся CO диффундирует к ампуле *2*, где снова вступает в реакцию с никелем. Постепенно почти весь никель, кроме остатка, обогащенного примесями, может быть перенесен в ампулу *5*.

Легколетучие вещества-носители для использования в диффузионном способе, например бром, предварительно конденсируют в капиллярах или ампулах *6* (рис. 142, *б*), которые затем запаивают. Капилляры и ампулы вносят через вертикальную трубку в сосуд *2*, эвакуируют сосуды *2* и *5* через кран *7*, предварительно закрыв пришлифованной пробкой вертикальную трубку, в которую помещают железный сердечник *8* в стеклянной или полимерной оболочке. Затем с его помощью включением и выключением соленоида *9* разбивают капилляр или ампулу.

7.8. Определение температуры плавления

Температура плавления вещества – это температура фазового перехода твердая фаза ⇄ расплав. Ее определяют как при плавлении вещества, так и при кристаллизации расплава.

Наиболее точным методом определения температуры плавления является метод термического анализа, основанный на измерении зависимости температуры нагреваемого вещества от времени при строго постоянной скорости нагревания или охлаждения. При этом не требуется непосредственное наблюдение за веществом. Метод в равной степени можно применять для определения как наиболее низких, так и очень высоких температур плавления. Метод заключается в построении кривых нагревания или охлаждения в координатах температура вещества – время по данным визуального отсчета температуры или непосредственной записи кривых на саморегистрирующих приборах (пирометры, дериватографы и др.).

Рекомендуется сначала понаблюдать за поведением исследуемого вещества на кончике шпателя в пламени газовой горелки: не разлагается ли оно до плавления, не взрывается ли, при какой примерно температуре плавится.

Термический анализ с визуальным отсчетом температуры. Исследуемое вещество помещают в тигель *3* (рис. 143, *а*) или сосуд Степанова (см. рис. 122), которые затем располагают в тигельной печи *2*. В центр навески вещества устанавливают термопару *4* (см. разд. 5.6) в защитном кварцевом чехле, а свободные концы термопары, связанные с компенсационными проводами, погружают в сосуд Дьюара *5* с ледяной кашицей и соединяют с милливольтметром *6*.

Выполнив все эти операции, включают нагрев тигельной печи *2* через автотрансформатор *1* для регулирования скорости нагревания и через некоторое время начинают отмечать по секундомеру показания милливольтметра *6*, проградуированного в градусах Цельсия. Показания милливольтметра записывают через равные промежутки времени (20 – 30 с). По полученным записям строят график температура – время (рис. 143, *б, г, д*).

Если вещество плавится, то на графике $t = f(\tau)$ появляется площадка того или иного размера (кривая *1*, рис. 143, *б*). Когда термопара расположена между стенкой тигля и веществом, то на кривой нагревания *2* вместо плащадки появляется излом.

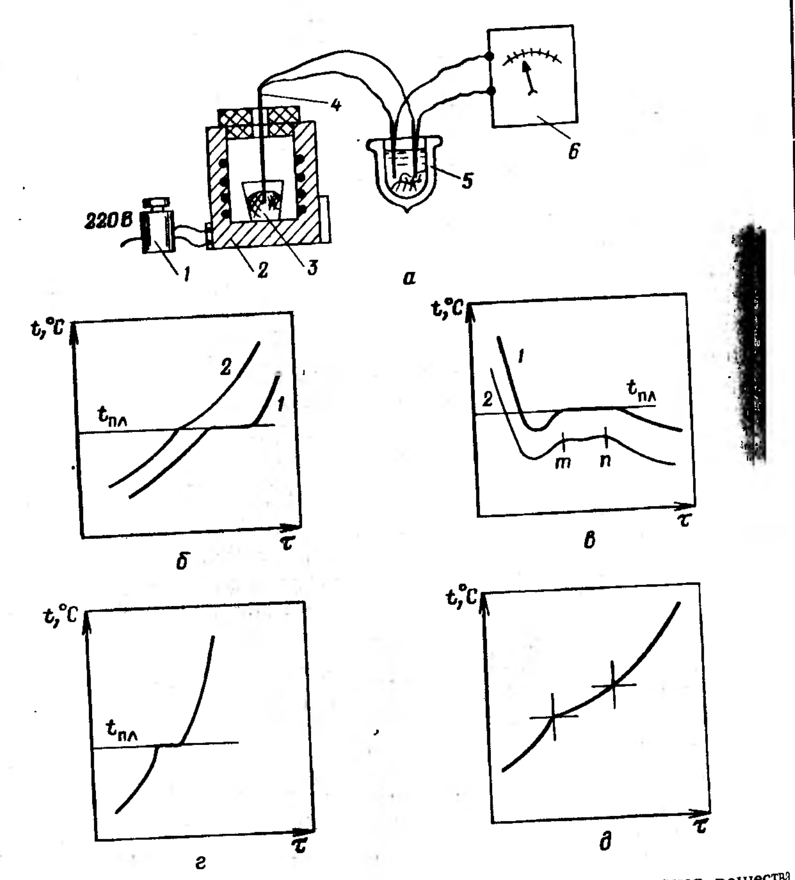
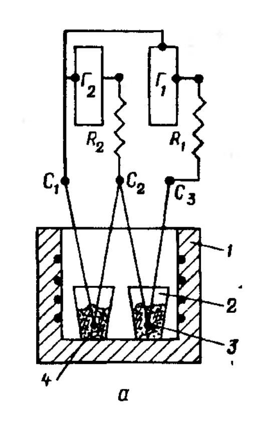


Рис. 143. Схема установки для определения температуры плавления вещества методом простого термического анализа (*а*). Кривые нагревания (*б*, *г*, *д*) и охлаждения (*в*)

При кристаллизации расплава производят такие же измерения и получают кривые охлаждения (рис. 143, *в*). Площадка на кривой *1* охлаждения расплава отвечает температуре его кристаллизации, равной температуре плавления выделяющегося вещества. В случае переохлаждения расплава начало его кристаллизации несколько запаздывает и на кривой охлаждения *2* перед площадкой *m* – *n* появляется небольшое углубление, тем большее, чем значительнее переохлаждение расплава.

Явление переохлаждения свойственно многим веществам, поэтому график $t = f(\tau)$ лучше строить не по кривым охлаждения, а по кривым нагревания. К тому же охлаждение расплава трудно регулируемо. Когда расплав охлаждается быстро, то пе-



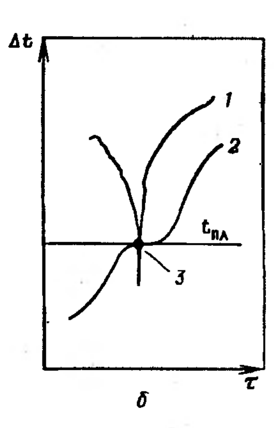


Рис. 144. Схема установки для дифференциально-термического анализа (*а*) и вид кривых нагревания (*б*):

а: *1* – тигельная печь; *2* – тигель с эталонным веществом; *3* – комбинированная термопара; *4* – тигель с образцом; R_1 и R_2 – магазины сопротивлений; $Г_1$ и $Г_2$ – гальванометры; C_1, C_2 и C_3 – холодные спаи термопар

реохлаждение может стать настолько большим, что участок *m* – *n* (рис. 143, *в*) окажется ниже площадки, отвечающей температуре плавления взятого вещества.

Размер площадки на кривых нагревания и охлаждения зависит главным образом от значения внутренней энергии, полученной или выделенной веществом в форме теплоты при фазовом переходе. Чем больше значение теплоты, тем длиннее будет площадка, тем точнее будет определена температура плавления вещества. Точность измерения таким методом в значительной мере зависит также и от скорости нагревания или охлаждения исследуемого вещества. При большой скорости подвода или отвода теплоты площадка на кривой нагревания может стать очень малой (рис. 143, *г*) и даже превратиться в излом на кривой нагревания (рис. 143, *д*), к тому же при увеличении скорости нагревания или охлаждения возрастает погрешность в отсчете температуры.

В большинстве случаев скорость нагревания выбирают в интервале 5 – 10 град/мин, руководствуясь величиной навески вещества. Как правило, применение меньших навесок позволяет увеличить скорость нагревания, правда, площадка при этом будет меньше, но с более резкими углами отходящих от нее кривых (рис. 143, *г*). Если вещество содержит примеси или образующийся расплав является очень вязким, то вместо горизонтальной площадки на кривой нагревания появляется наклонная площадка (рис. 143, *д*).

В **дифференциально-термическом анализе** (аббревиатура ДТА) применяют комбинированную термопару *3* (рис. 144, *а*), спаи

которой C_1, C_2 и C_3 погружают в сосуд Дьюара с ледяной крошкой (t = 0 °C). К концам холодных спаев C_i припаивают три медных гибких провода, которые присоединяют к гальванометрам $Г_1$ и $Г_2$. Для фотозаписи кривых, передающих сигналы от гальванометров, применяют приборы, называемые пирометрами (типы ПК, ФПК, НТР и др.). Вместо гальванометров для записи кривых изменения температуры *2* (рис. 144, *б*) и разности температур образца и эталонного вещества используют также электронный двухточечный самописец.

На рис. 144, *б* приведен вид кривых записи сигналов от гальванометров $Г_1$ (кривая *1*) и гальванометра $Г_2$ (кривая *2*). Пересечение вертикальной и горизонтальной линий, проходящих соответственно через минимум кривой *1* и площадку кривой *2*, дает точку *3*, более точно указывающую значение температуры плавления вещества.

Определение температуры плавления вещества капиллярным методом. Этот метод пригоден только для тех веществ, температуры плавления которых меньше 300 °C. Для наблюдения за температурой плавления вещества применяют сухие, чистые, тонкостенные капилляры с внутренним диаметром 0,5 – 1,0 мм и длиной 60 – 80 мм. Открытый конец капилляра должен иметь несколько больший диаметр в виде небольшой воронки для введения исследуемого вещества.

Для заполнения капилляра его открытый конец погружают в тонкий порошок исследуемого вещества, предварительно высушенный, и, перевернув капилляр открытым концом вверх, постукиванием пальцем добиваются, чтобы порошок, попавший в капилляр, сместился в нижнюю его часть, к заплавленному концу. Затем для уплотнения порошка в капилляре его перед очередным заполнением осторожно бросают запаянным концом вниз в стеклянной трубке длиной 30 – 40 см и диаметром 10 – 15 мм. Трубку устанавливают вертикально на плотном картоне или куске фторопласта. Высота столбика порошка в капилляре должна быть около 2 – 3 мм. Температуры плавления гигроскопичных и возгоняющихся веществ, веществ, чувствительных к действию воздуха, определяют в капиллярах, запаянных с двух концов, при этом такой капилляр должен быть весь погружен в нагреваемую жидкость. Если вещество легко поглощает влагу из воздуха в процессе заполнения капилляра, то надо заполнение проводить в сухой камере (см. рис. 130), либо заполненный капилляр выдержать некоторое время в вакуум-эксикаторе (см. рис. 32). В том и другом случае после высушивания капилляр немедленно запаивают в сухой камере.

Заполненный капилляр *3* плотно прикрепляют к термометру *4* резиновым кольцом так, чтобы столбик порошка в капилляре

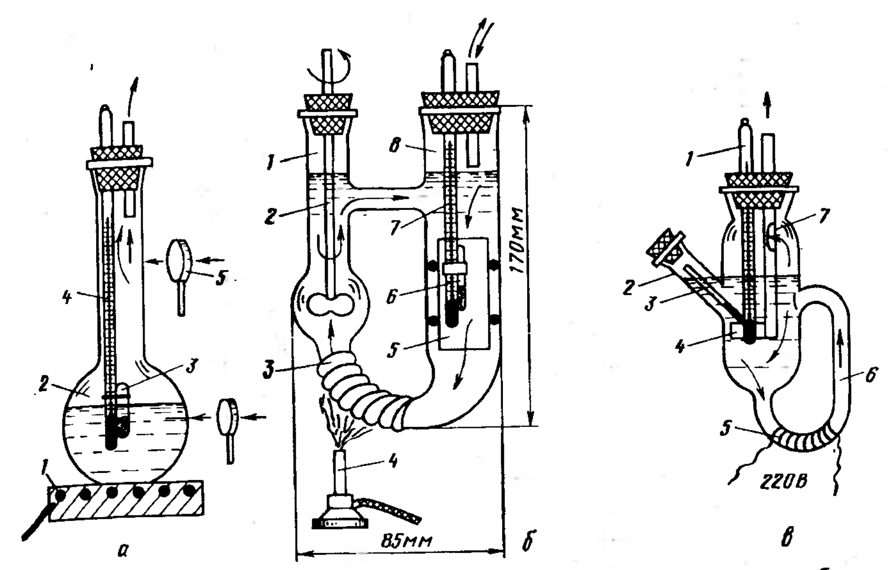


Рис. 145. Приборы для определения температур плавления веществ: колба с удлиненным горлом (*а*), сосуд Тиле (*б*) и сосуд со сменными капиллярами (*в*)

был около центра ртутного резервуара термометра. Затем термометр с капилляром погружают в колбу *2* (рис. 145, *а*) с нагреваемой жидкостью. Длинное горло колбы предотвращает разбрызгивание жидкости и уменьшает погрешность в оценке температуры, так как обогревается и выступающий из жидкости столбик ртути. Чтобы избежать довольно больших и ненадежных поправок на выступающий столбик ртути (см. разд. 5.1), рекомендуют применять укороченные термометры Аншютца и погружать их в жидкость так, чтобы ее уровень был выше уровня столбика ртути в момент измерения.

В качестве нагревающей жидкости применяют для температур 100 – 250 °C глицерин и различные сорта минеральных масел (см. разд. 6.1), а до 300 °C – силиконовое масло. Колба *2* имеет вместимость 80 – 100 мл, а наполняют ее жидкостью на 3/4 объема. Нагревателем колбы может служить электрическая плитка *1* (или колбонагреватель и газовая горелка). Жидкость нагревают медленно, со скоростью 1 – 5 град/мин, а вблизи температуры плавления порошка скорость нагрева уменьшают до 0,5 – 1,0 град/мин для того, чтобы было достигнуто фазовое равновесие: твердая фаза ⇄ расплав. О приближении момента расплавления вещества узнают по его усадке в капилляре (наблюдение ведут через лупу *5*), когда столбик вещества сжи-

мается, отстает от стенок капилляра. За усадкой следует отпотевание – появление мельчайших капелек жидкости внутри капилляра, а само вещество как бы спекается, наконец, в капилляре над частицами порошка образуется мениск жидкости. Температуру, при которой появляется мениск жидкости и принимают за температуру плавления вещества.

Более совершенным прибором для определения температуры плавления является прибор Тиле (рис. 145, *б*) с циркуляцией нагретой жидкости, что позволяет более равномерно нагреть капилляр, а следовательно, и более точно измерять температуру плавления вещества.

Нагреванию подвергают участок *3*. Если применяют газовую горелку *4*, то этот участок оборачивают асбестовым шнуром, при электронагреве создают асбестовую рубашку (см. разд. 6.5), включающую электронагревательную спираль. Жидкость в нагреваемом колене *1* поднимается под действием мешалки *2*, а в колене *8* опускается, проходя трубку *5*, омывая ее внутри и снаружи. В этой трубке размещают термометр *7* с капилляром *6*. Внутренний диаметр колен *1* и *8* равен ≈25 мм. Столбик ртути термометра полностью погружен в циркулирующую жидкость, поэтому колебания температуры внутри трубки *5* не превышают 0,025 °С. Регулируя нагрев части *3* прибора Тиле, можно уменьшить скорость подъема температуры до 0,1 град/мин. Прибор позволяет одновременно рассматривать капилляр и термометр через отсчетный микроскоп (на рисунке не показан).

При работе с прибором Тиле расхождения в отсчете температуры плавления у разных наблюдателей не превышают 0,03 °С.

Тиле Фридрих Карл Иоганнес (1865 – 1918) – немецкий химик-органик, конструктор многих лабораторных приборов.

В приборе с боковой трубкой *2* (рис. 145, *в*) можно легко менять капилляры *3*. Капилляры в этом приборе нижним своим концом опираются о стеклянное кольцо *4*, окружающее ртутный резервуар термометра *1*. Кольцо припаяно к трубке *7*, имеющей в верхней части отверстие для выравнивания давления в сосуде с жидкостью и вне его при нагревании с помощью нихромовой спирали *5* и циркуляционной трубки *6* и охлаждении. Наблюдение за веществом в капилляре *3* проводят, как и в других рассмотренных приборах,с помощью лупы или микроскопа.

Некоторые фирмы выпускают приборы с регулируемым нагревом и оптической системой наблюдения за столбиком ртути в термометре и капилляром путем совмещения этих двух изображений в одном поле зрения.

Прибор Тиле неприменим для определения высоких температур плавления: жидкость в нем при температуре выше 300 °С

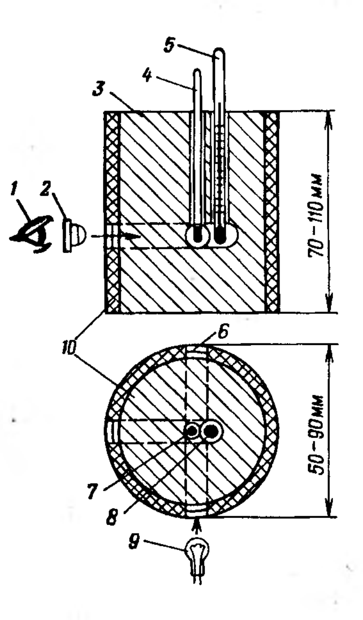


Рис. 146. Металлический блок Берля – Кульмана:

1 – глаз наблюдателя; *2* – оптическая система; *3* – металлический блок; *4* – капилляр; *5* – термометр; *6* – кварцевое окошко; *7*, *8* – отверстия; *9* – лампочка; *10* – слой асбеста

темнеет и дымит, возникает неравномерное распределение температуры вокруг капилляра и термометра из-за больших потерь теплоты в окружающую среду. Поэтому для веществ, плавящихся в интервале температур от 300 до 700 °С измерения проводят с использованием медных или алюминиевых блоков Берля – Кульмана (рис. 146). В блоке *3* просверлены отверстия *7* и *8* для капилляра *4* и термометра *5* или термопары, а также для наблюдения и освещения. Размеры отверстий для капилляра и термометра делают такими, чтобы последние плотно входили в блок и тем самым имели бы хороший термический контакт с ним.

Блок может нагреваться газовой горелкой или электронагревательным прибором. Он создает равномерное и однородное температурное поле вокруг капилляра и термометра. Выходные боковые отверстия каналов для освещения и наблюдения располагают под углом 60 – 90° и закрывают прозрачным кварцевым стеклом *6* во избежание движения в них воздуха.

7.9. Измерение степени влажности

Существует много методов определения содержания воды в порошках: химические, термические, спектроскопические, методы ЯМР, радиоактивные и чисто физические. В этом разделе рассмотрены методы, связанные с простейшей лабораторной техникой, обеспечивающей надежные результаты анализа.

Метод высушивания твердой фазы в сушильном шкафу (см. разд. 6.10) при атмосферном давлении и температурах 100 – 120 °С – наиболее старый метод определения влаги в порошках, не потерявший своего значения и в наше время. Анализируемую пробу выдерживают в шкафу до прекращения изменения ее массы. В процессе высушивания через шкаф пропускают слабый поток сухого воздуха. Общая потеря массы порошком при таком

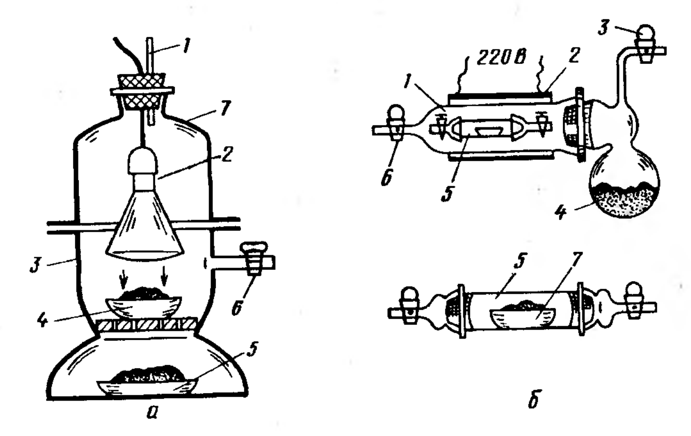


Рис. 147. Приборы для определения влаги в порошках: вакуум-эксикатор с ИК-излучателем (*а*) и аппарат Томаса (*б*):

а: *1* – капилляр; *2* – ИК-излучатель; *3* – вакуум-эксикатор; *4* – чашка с порошком; *5* – осушитель; *6* – вакуумный кран; *7* – колпак

высушивании соответствует количеству воды. Недостаток метода – возможность выделения из порошка других летучих соединений и продуктов его частичной или полной термической диссоциации. Поэтому общую потерю массы порошком не всегда можно принимать за меру содержания в нем влаги. Ошибка может быть допущена также из-за поглощения влаги воздуха уже высушенным порошком в процессе его перемещения из сушильного шкафа в эксикатор и из эксикатора к весам.

Для более полного удаления влаги из анализируемого порошка рекомендованы приборы, изображенные на рис. 147.

В приборе, изображенном на рис. 147, *а*, крышка вакуум-эксикатора *3* заменена на колпак *7* с ИК-излучателем *2* (см. рис. 115, *г*), позволяющим при 70 – 80 °C удалять влагу из порошка, помещенного в чашку *4*, за 4 – 8 мин.

Аппарат Томаса (рис. 147, *б*), сконструированный в 1960 г., позволяет высушивать порошки как при пониженном, так и при атмосферном давлении. Он состоит из трубки *1* с токопроводящей прозрачной нагревательной пленкой *2* (см. разд. 6.5), колбы с осушителем *4* и весовой трубки *5*. Эта трубка, в которой находится лодочка *7* с порошком и открыты ее краны, вставляется в трубку *1*. Кран *6* закрывают, а через кран *3* вакуумируют трубку *1*. После удаления влаги прибор помещают в сухую камеру (см. рис. 130), извлекают трубку *5*, закрывают ее краны и взвешивают. Через прозрачную трубку *1* можно наблюдать за процессом высушивания во время анализа. Максимальная температура в трубке при высушивании составляет 350 °C.

Таблица 29. **Жидкости, образующие с водой азеотропные смеси**

Жидкость	Температура кипения, °C	ρ, г/см³ (25 °C)	Азеотропная смесь		Растворимость в г на 100 г растворителя (25 °C)	
			Температура кипения, °C	Содержание воды, %	воды в растворителе	растворителя в воде
Бензол	80,2	0,88	69,25	8,8	0,05	0,18
н-Бутанол	117,75	0,81	42,4	38	20,3	7,3
н-Гексанол	157,85	0,82	97,8	75	6,7	0,71
1,2-Дихлорэтан	83,7	1,25	72	8,3	0,9	0,51
цис-1,2-Дихлорэтилен	60,2	1,28	55,3	3,35	0,4	–
Додекан	214,5	0,75	99,45	2	0,08	–
Изобутанол	108,0	0,80	89,92	33,2	16	8
Изооктан	99,2	0,69	80	11	0,014	–
Изопентанол	132,05	0,81	95,15	49,6	9,6	2,67
н-Нонан	150,8	0,72	94,8	18	0,007	–
Толуол	110,7	0,86	84,1	19,6	0,05	0,627
Тетрахлорид углерода	76,75	1,59	66,0	4,1	0,01	0,077
Ундекан	194,5	0,74	98,85	4	–	–
Хлороформ	61,2	1,49	56,1	2,5	0,10	0,82
Хлорбензол	132,1	1,11	90,2	28,4	0,05	0,05

Прибор Томаса более удобен для определения влаги, чем сушильный пистолет Абдергальдена (см. рис. 127): через прибор Томаса можно пропускать газ (краны *6* и *3* открыты) над высушиваемым порошком, прибор малогабаритен и легко размещается в сухой камере.

Абдергальден Эмиль (1877 – 1950) – немецкий биохимик и физиолог.

Метод дистилляции состоит из операций отгонки воды из порошка при помощи органической жидкости и последующего разделения жидких фаз.

Обычно используют в качестве переносчиков воды органические жидкости, образующие с водой азеотропные смеси, кипящие при постоянной температуре, соответствующей данному давлению, и не изменяющие в процессе перегонки свой состав (см. разд. 8.4). Азеотропная смесь ведет себя при перегонке как индивидуальное вещество до тех пор, пока не будет исчерпан один из входящих в ее состав компонентов.

В большинстве дистилляционных методов определения воды анализируемый порошок диспергируют в относительно большом объеме жидкости (табл. 29). Затем полученную суспензию нагревают до кипения и конденсируют образовавшийся пар в специальный градуированный приемник-ловушку, в которой кон-

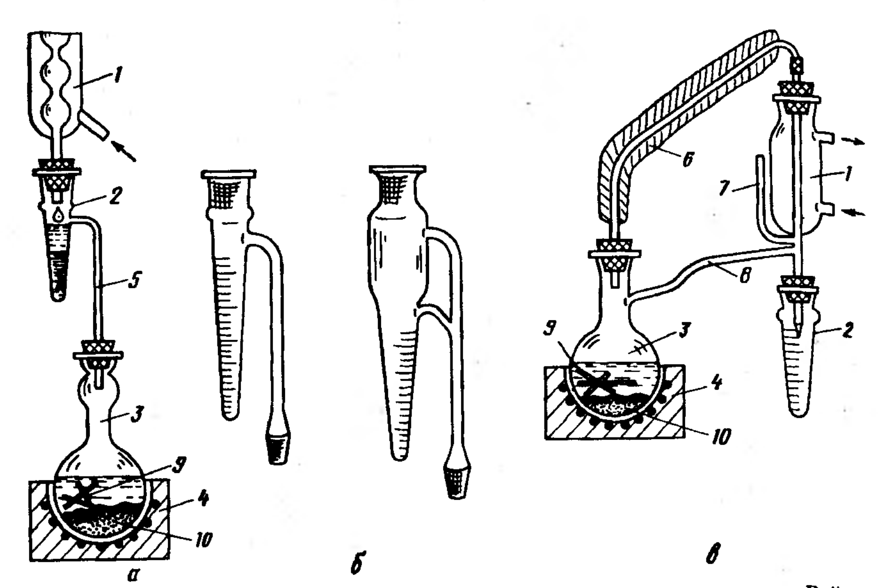


Рис. 148. **Дистилляционные приборы Дина – Старка (*а*), Марскелла – Райнера (*в*) и ловушки (*б*)**

денсат разделяется на воду и использованную жидкость. После чего измеряют объем водной фазы.

В методе дистилляции широко используют прибор Дина-Старка (рис. 148, *а*), состоящий из обратного холодильника *1*, приемника-ловушки *2*, обеспечивающей возвращение жидкости в перегонную колбу *3*, обогреваемую колбонагревателем *4* (см. разд. 6.5). Основная деталь прибора – ловушки Дина – Старка (рис. 148, *б*).

Используют прибор Дина – Старка следующим образом. В колбу *3* помещают капилляры *9*, навеску порошка *10* и заполняют сухим толуолом (табл. 29).

После присоединения ловушки *2* и обратного холодильника *1* устанавливают такую интенсивность нагрева колбы, чтобы скорость конденсации была около 1 капли в 1 с. Отгоняемая вода собирается в нижней части ловушки, а избыток толуола сливается из ловушки через переливную трубку *5* в колбу. После 1 – 2 ч отгонки воды внутреннюю поверхность холодильника омывают сухим толуолом, чтобы смыть приставшие к стенкам капли воды. Отгонку продолжают еще 10 – 15 мин и снова омывают холодильник сухим толуолом, после чего дают прибору остыть до комнатной температуры.

При содержании в порошке 0,3 – 2,0 г воды погрешность анализа составляет около 0,03 г.

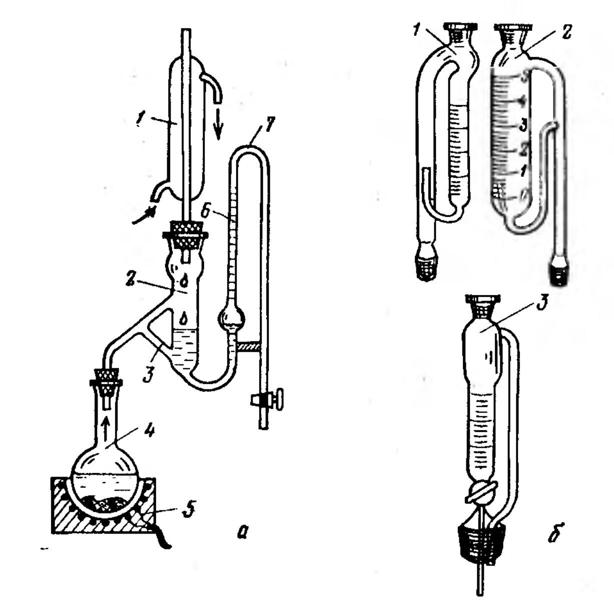


Рис. 149. Прибор Барра – Ярвуда (*а*) и ловушки (*б*)

Перед использованием прибора все его стеклянные части очищают раствором $SnCl_2$ в хлороводородной кислоте с последующей промывкой хромовой смесью (см. разд. 2.9), чистой водой, этанолом и диэтиловым эфиром. Чтобы устранить прилипание водяных капель к внутренней поверхности обратного холодильника и верхней части ловушки, ее тщательно очищают, а затем обрабатывают силиконом (см. разд. 4.3). В ловушке, покрытой пленкой силикона, мениск жидкости становится выпуклым.

Для уменьшения погрешностей, связанных с задержкой воды в холодильнике, применяют приборы, в которых в охлаждающем устройстве пар и конденсат двигаются в одном направлении (рис. 148, *в*) и поэтому поток конденсата смывает капли воды, появляющиеся на охлаждающей поверхности. Восходящую от колбы трубку покрывают теплоизоляцией *6* (см. разд. 6.12) для уменьшения конденсации пара до поступления его в холодильник *1*. К нижней части холодильника присоединяют тонкие трубки *7* и *8*, соединяющие внутреннюю полость прибора с атмосферой (остальные обозначения как и в приборе *а*). Конец трубки холодильника сильно оттянут, чтобы обеспечить падение капель конденсата точно в центр градуированной ловушки *2*. Прибор был введен в аналитическую практику в 1947 г. Марскеллом и Райнером.

В 1957 г. Барр и Ярвуд **предложили** прибор (рис. 149, *а*) для

определения малых количеств воды. Измерительная капиллярная трубка *6* такого прибора с внутренним диаметром 2 мм имеет вместимость 5 мл, что обеспечивает правильность измерения объема воды с точностью ±0,003 мл. Ловушка *2* не градуирована, собранную в ней воду переводят в измерительную трубку *6* при помощи сифона *7*. Наличие трубки *3* у ловушки ускоряет процесс отгонки воды, так как она направляет в ловушку капли сконденсированной в сливной трубке воды, которые в приборе Дина – Старка скатываются в перегонную колбу.

Внутренние стеклянные поверхности прибора покрывают силиконом (см. разд. 4.3). Если такую поверхность после каждого цикла отгонки воды ополаскивать толуолом, содержащим немного силиконовой жидкости, то она остается неизменной в течение нескольких месяцев.

Измерительную трубку *6* калибруют, добавляя тщательно отмеренные количества воды непосредственно в ловушку *2* или осуществляя отгонку известных объемов воды с сухим толуолом.

Использование прибора Барра – Ярвуда позволяет надежно определять влагу в количестве 0,5 г.

Для жидкостей с плотностью, превышающей единицу (см. табл. 29) применяют другие приемники-ловушки воды (рис. 149, *б*). В ловушке *1* Александера собранная вода образует верхний слой в градуированной трубке, ее количество определяют по разности между полным объемом конденсата и объемом органической фазы. Почти аналогичное устройство имеет ловушка *2* Лангеланда – Пратта. Ловушка *3* Бейли позволяет сливать периодически в колбу тяжелую органическую фазу и оставлять в градуированной части приемника только слой отогнанной воды.

При определении содержания воды в аквакомплексах и гидратах во многих случаях важное значение имеет правильный выбор переносящей воду жидкости. Обычно ее температура кипения должна быть равной температуре разложения анализируемого порошка или более высокой.

Александр Эллиот (1920 – 1950) – американский химик-органик.
Бейли Филип (р. 1916) – американский химик-органик.

Волюмометрический метод определения воды в порошках основан на их взаимодействии с карбидом кальция:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2C_2\uparrow.$$

Выделяющийся ацетилен H_2C_2 собирают в градуированную газовую бюретку (см. рис. 84) и по его объему устанавливают содержание воды в порошке.

Для этой цели служит прибор Горбаха – Юринки (рис. 150). В сосуд *4*, находящийся в масляной бане *1*, совмещенной с маг-

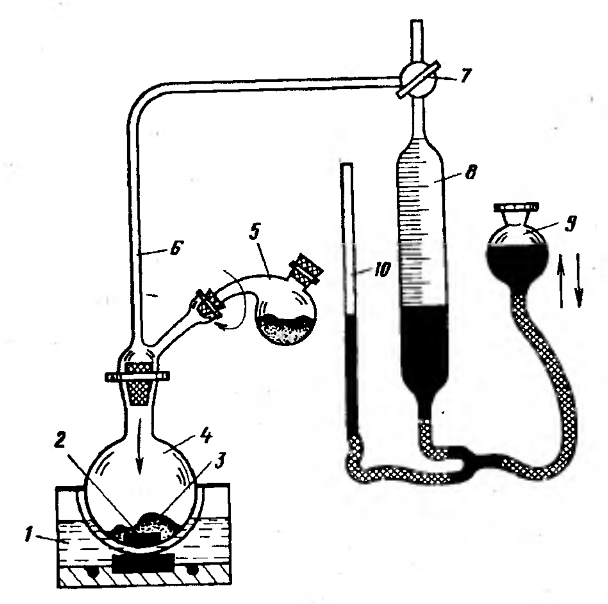


Рис. 150. Волюмометрический прибор Горбаха – Юринки

нитной мешалкой, помещают якорь *2* (заплавленный в стекло кусочек железа) и засыпают тонко измельченную навеску анализируемого порошка *3*, из которого по расчету после реакции с CaC_2 должно выделиться 10 – 35 мл H_2C_2. В реторту *5*, имеющую пришлифованный конец, вносят 3–4-кратный (относительно массы навески порошка) избыток CaC_2 с размером частиц 0,5 – 0,8 мм. После этих операций сосуды *4* и *5* присоединяют через трубку *6* к остальной части установки, а трехходовой кран *7* открывают на атмосферу. Всю установку приводят в состояние теплового равновесия с окружающим воздухом, обдувая ее некоторое время вентилятором. Затем уровень ртути в газовой бюретке *8* доводят при помощи уравнительного сосуда *9* до нуля и закрывают кран *7*. Записывают значения давления и температуры окружающего воздуха, после чего реторту *5* переворачивают в пришлифованных поверхностях так, чтобы CaC_2 попал в колбу *4*, которую начинают нагревать до 120 – 150 °С, непрерывно перемешивая смесь при помощи магнитной мешалки.

В ходе реакции уравнительный сосуд *9* держат в опущенном положении, чтобы предотвратить чрезмерное возрастание давления ацетилена. Нагревание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение H_2C_2 (10 – 30 мин), о чем судят по пре-

кращению понижения столбика ртути в газовой бюретке *8*. После этого убирают баню и дают возможность установке прийти в тепловое равновесие с окружающим воздухом (10 мин). Затем ртуть в бюретке *8* и контрольной трубке *10* доводят до одного уровня перемещением сосуда *9*.

Измеряют объем H_2C_2 в бюретке *8* и пересчитывают его значение на нормальные условия (0 °С, давление 101325 Па).

Волюмометрический метод с использованием CaC_2 дает лучшие результаты, чем метод высушивания порошка до постоянной массы, так как он позволяет определять только содержание воды, а не всех летучих примесей.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Митчел Дж., Смит Д. Акваметрия/Пер. с англ. М · Химия, 1980.

Степин Б.Д., Горштейн И.Г. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. М.: Химия, 1969.

Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии/Пер. с нем. М.: Мир, 1965.

Вайсбергер А. Физические методы органической химии. М.: Издатинлит, 1950, т. 1.

Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П. Практическое руководство по термографии. Казань, КазГУ, 1967.

Shriver D.F. The manipulation of air-sensitive compounds.. New York: Mc. Grow Hill, 1969.

Глава 8

ОПЕРАЦИИ С ЖИДКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Жидкие вещества и их водные и неводные растворы находят широкое применение в лабораторной практике. Их дозируют, определяют расход, транспортируют, перемешивают, перегоняют, очищают тем или иным способом, определяют их вязкость, температуру кипения и кристаллизации, совершают другие операции. Для всего этого требуются разнообразные приборы.

Настоящая глава и посвящена рассмотрению этой техники, необходимой для выполнения большинства работ с жидкими фазами.

8.1. Регулирование расхода жидкости

При синтезе веществ часто возникает необходимость в строгом дозировании жидкой фазы. Способов ее дозировки описано очень много. В этом разделе рассмотрены только наиболее простые, для которых не нужна сложная электронная аппаратура.

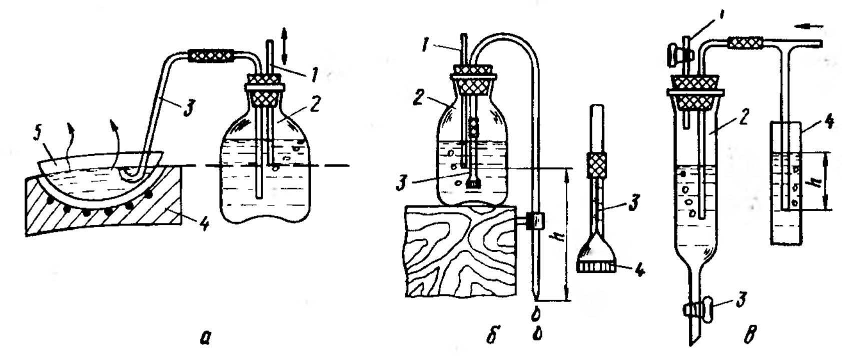


Рис. 151. **Сосуды Мариотта постоянного уровня (*а*) и постоянной скорости истечения (*б, в*)**

Сосуды Мариотта. Сосуды с таким названием применяют для поддержания постоянного уровня жидкости в той или иной емкости и постоянной скорости ее истечения. Например, уровень выпариваемого в чашке *5* (рис. 151, *а*) раствора поддерживается постоянным при помощи трубки *1*, через которую в сосуд *2* поступает воздух извне. Как только уровень жидкости в чашке понизится ниже конца трубки *1*, в склянку *2*, содержащую упариваемый раствор, начнет через эту трубку поступать воздух, и сифон *3* переведет из нее часть раствора в чашку до первоначального уровня. После выравнивания уровней раствора в чашке и сосуде *2* (по нижнему срезу трубки *1*) перемещение жидкости прекратится, перестанет поступать и воздух в сосуд *2*.

Сосуд Мариотта позволяет также поддерживать постоянную скорость истечения жидкости под заданным гидростатическим давлением *h*.

Скорость истечения регулируют при помощи капилляра *3*, припаянного к воронке с пористой пластинкой *4* (рис. 151, *б*). Температура окружающей среды должна быть при этом постоянной, так как ее изменение оказывает влияние на вязкость жидкости (см. разд. 8.8), как и атмосферное давление над ее поверхностью в сосуде 2. Подобное устройство может быть использовано для автоматического титрования. Для этого бюретку (см. рис. 81) превращают в сосуд Мариотта, трубку *1* снабжают запорным клапаном, срабатывающим по сигналу датчика, контролирующего изменение цвета или pH титруемого раствора. При дозировке до 1 мл/мин и точности термостатирования ±0,1 °С отклонения от среднего значения не будут превышать 0,6%.

Капиллярный регулятор расхода жидкости (см. рис. 151, *б*) неудобен тем, что он требует набора сменных капилляров *3*, когда

необходимо изменять значение расхода жидкости. Этот недостаток иногда устраняют введением в капилляр платиновой проволочки. Сопротивление капилляра потоку жидкости изменяют путем углубления проволочки в капилляр или частичным ее извлечением. К сожалению, такой способ не всегда дает воспроизводимые результаты при одинаковом погружении проволочки. Оказалось, что сопротивление капилляра потоку жидкости различно в зависимости от того, располагается проволочка по оси капилляра или эксцентрично.

Полное количество использованной жидкости в рассмотренных приборах ограничено емкостью сосудов *2*. Заполнение же их новой порцией жидкости нарушает скорость истечения. Поэтому заранее определяют необходимое количество жидкости для выполняемой операции.

Простое регулирование истечения жидкости производят также при помощи сосуда *2* с маностатом *4* (рис. 151, *в*). Кран *3* имеет калиброванное отверстие, а жидкость вытекает из сосуда *2* под постоянным гидростатическим давлением *h*. Сосуд *2* может периодически заполняться через трубку *1* без существенного изменения скорости истечения. Точность регулирования истечения в таком устройстве колеблется от 1 до 10%.

Мариотт Эдм (1620 – 1684) – французский физик, один из основателей Парижской академии наук. В 1684 г. сконструировал сосуд, названный его именем.

Устройства постоянного слива жидкости. Для поддержания уровня жидкости на постоянной высоте в той или иной емкости применяют довольно простые конструкции (рис. 152). Устройства типов *а – в* соединяют как сообщающиеся сосуды через трубку *3* с емкостью *4* (рис. 152, *а*), в которой необходимо поддерживать постоянный уровень. Трубка *1* служит для подачи непрерывного потока жидкости, основная часть которой стекает через сливную трубку *2*, а меньшая часть пополняет убывающую по тем или иным причинам жидкость в емкости *4*, являющейся, например, водяной баней с непрерывно испаряющейся водой (см. рис. 110).

Сливное устройство типа *б* позволяет регулировать уровень жидкости путем подъема и опускания сливной трубки *2*, крепящейся к нижнему тубусу сливного сосуда отрезком резиновой трубки *5*.

Если давление в сливном сосуде несколько выше атмосферного и в сосуде находится газ, который не должен попасть в приемник сбрасываемой жидкости через трубку *2*, то на пути слива ставят сифонный затвор *6* (рис. 152, *в*). Высота сифона *h* или гидростатического давления вытекающей жидкости должна

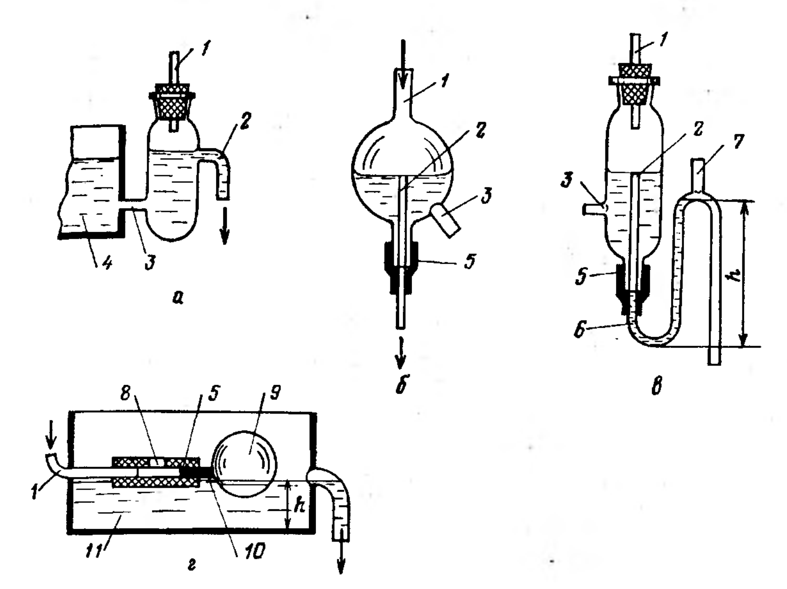


Рис. 152. Устройства постоянного слива жидкости: стационарные (*а – в*) и поплавковый (*г*)

быть больше избыточного давления над сливной трубкой *2*. Сифон снабжают воздушником *7*, иначе слив не будет функционировать и вся жидкость из сливного сосуда и частично из емкости *4* вытечет через сифон. Сифоны применяют только до значения *h* = 40 – 50 см (см. также разд. 2.5).

Поплавковые регуляторы уровня можно изготовить в любой химической лаборатории, располагающей стеклодувной мастерской. Наиболее простой уровнемер (рис. 152, *г*) имеет полый стеклянный шар-поплавок *9* диаметром 5 – 7 см и плечо *10* длиной 2 – 4 см. Поплавок соединен своим плечом (стеклянный стержень) с трубкой *1* при помощи отрезка вакуумного резинового шланга *5*, имеющего прорезь *8*, доходящую до внутренней полости шланга. При понижении уровня жидкости в сливной камере *11* поплавок опускается, его плечо изгибает резиновую трубку и открывает прорезь, через которую жидкость снова наполняет камеру *11*.

Клапанные поплавковые уровнемеры. Известно несколько простых устройств, регулирующих уровень жидкости с помощью поплавков, являющихся одновременно и клапанами. Поплавковый уровнемер с верхним клапаном (рис. 153, *а*) имеет эллипсоидный пустотелый поплавок *4* с нижней трубкой *5*, в которую налита ртуть *6*. Вверху поплавок снабжен коротким стеклянным стержнем, заканчивающимся отшлифованным шариком *3*. Ша-

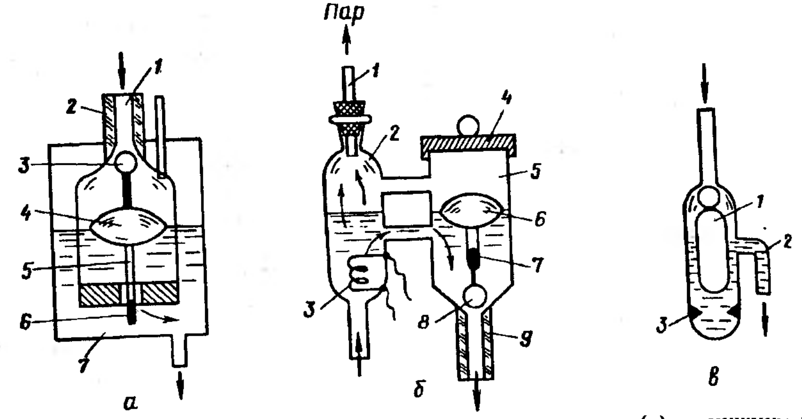


Рис. 153. Клапанные поплавковые уровнемеры с верхним (*а*) и нижним (*б*) клапаном и регулятор Гюппнера (*в*):

б: *1* – трубка; *2, 5* – сосуды; *3* – электронагреватель; *4* – крышка; *6* – поплавок; *7* – трубка с ртутью; *8* – шарик; *9* – седло

рик при подъеме уровня жидкости в сосуде *7* запирает трубку *1*, подающую жидкость и имеющую пришлифованное седло для шарика.

Ртуть наливают в трубку *5* в таком количестве, чтобы поплавок погрузился в жидкость до глубины нескольких миллиметров от его середины. Поплавок должен всегда удерживаться строго вертикально, даже при полном его погружении в жидкость. Если поплавок отклоняется от вертикального положения, то либо удлиняют трубку *5*, либо укорачивают верхний стержень с шариком. Обычные размеры стеклянного поплавка: экваториальный диаметр 2 – 4 см, высота – 2/3 от значения диаметра, длина трубки *5* около 4 см, а длина верхнего стержня 0,5 – 1,0 см.

Когда жидкость в сосуде с постоянным уровнем необходимо перемешивать или кипятить, поплавок *6* помещают в отдельную камеру *5* (рис. 153, *б*), сообщающуюся с сосудом *2*. Пришлифованная крышка *4* позволяет заменять поплавок и очищать камеру *5*, особенно ее запирающее устройство.

Поплавковый уровнемер Гюппнера (рис. 153, *в*) очень прост. Когда уровень жидкости постоянен и она непрерывно стекает через трубку *2*, то стеклянный поплавок *1* покоится на двух стеклянных шипах *3*. Стоит только уровню жидкости резко подняться, как поплавок всплывет и закроет выход из верхней трубки.

Расходомеры. Расход жидкости измеряют при помощи капиллярных *реометров*. В кольцевом реометре (рис. 154, *а*) манометрической жидкостью *6* может быть либо ртуть, либо сама

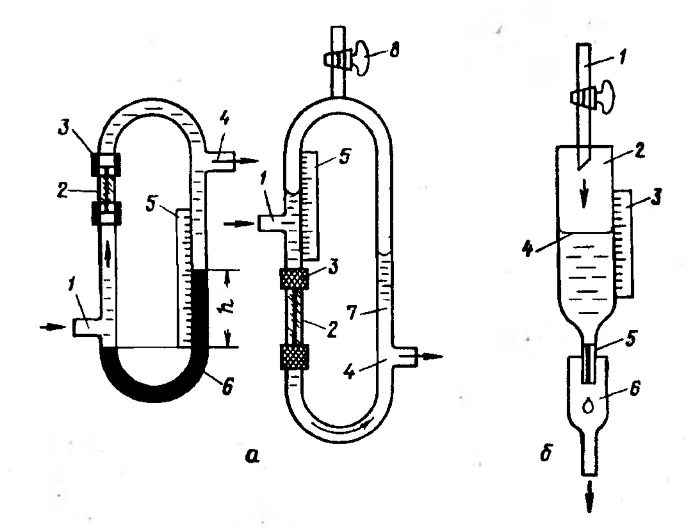


Рис. 154. Капиллярные реометры: кольцевой (*а*) и "бочка данаид" (*б*):

а: *1, 4* – трубки; *2* – капилляр; *3* – резиновая трубка; *5* – шкала; *6* – ртуть; *7* – контролируемая жидкость; *8* – кран

жидкость, расход которой контролируется. В последнем случае высоту воздушного столба над уровнем жидкости регулируют краном *8*. Если расход жидкости внезапно возрастает, часть воздуха выдавливается через отводную трубку *4*. Высота воздушного столба не оказывает влияния на полученные значения расхода жидкости, так как последний определяется разностью уровней жидкости в коленах. Вместо капилляра *2* в реометр можно вставить фильтрующую пластинку из пористого стекла (см. разд. 1.5).

В емкостном расходомере (рис. 154, *б*) значение расхода определяют по положению мениска *4* на шкале *3* самой жидкости, которую периодически заливают через трубку *1* в сосуд *2*. Такой расходомер иронически называют "бочкой данаид", т. е. бездонной бочкой. (В греческой мифологии дочери царя Даная убили своих мужей в брачную ночь и в наказание должны были наполнять водой бездонную бочку.) Вытекает жидкость через капилляр *5* в воронку *6*.

Капиллярные реометры градуируют, пропуская через них строго отмеренные объемы жидкости в единицу времени и отмечая одновременно высоту ее подъема в манометрической трубке.

Когда потеря давления при измерении расхода жидкости ожидается небольшой, применяют *ротаметры* (от лат. *rotare* – вращать) и объемные счетчики (рис. 155).

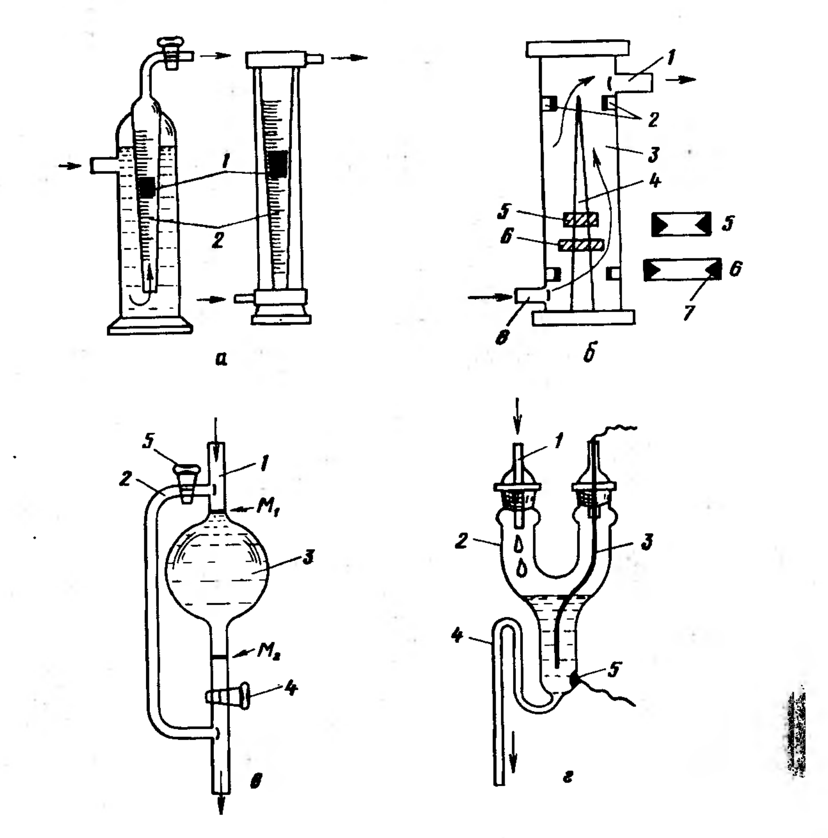


Рис. 155. Ротаметры (*а*, *б*) и объемные счетчики (*в*, *г*) расхода жидкости

Поплавок ротаметра *1* (рис. 155, *а*) может иметь цилиндрическую, коническую, тарельчатую и дисковую форму. Его делают из полипропилена или полиэтилена, легкого и химически устойчивого материала. В верхней части поплавка прорезают косые канавки, вызывающие его вращение, которое удерживает поплавок в центре потока жидкости и не дает ему касаться стенок конусной трубки.

Коническая трубка ротаметра *2* – это стеклянный тщательно отшлифованный и отполированный изнутри конус с углом 1 – 2°. Такие трубки могут изготовить только опытные стеклодувы.

При пропускании жидкости через ротаметр поплавок увлекается вверх ее потоком, пока не установится равновесие между массой поплавка и динамическим действием потока на площадь самого широкого сечения поплавка. Отсчет производят по положению верхней поверхности поплавка. При точных измерениях расхода жидкости ротаметр необходимо устанавливать строго вертикально, а жидкость не должна содержать взвешенных частичек.

Ротаметры градуируют под строго определенную жидкость, с конкретной плотностью, вязкостью и температурой. Диапазон измерений расхода жидкости обычно составляет от 0,1 до 1000 мл/мин.

В ротаметрах с конусом *4* (рис. 155, *б*), который расположен по оси цилиндрического стеклянного корпуса *3*, потоком жидкости увлекаются поплавки *5* и *6* из полипропилена, имеющие форму кольца с острой внутренней гранью *7*. Поплавок *6* имеет отверстие большего диаметра, чем поплавок *5*. Диаметры выбирают таким образом, чтобы поплавок *6* начал свое движение по конусу *4* только тогда, когда поплавок *5* достигнет его вершины. Пределы перемещения поплавков ограничивают упоры *2*. Трубки *1* и *8* служат для выхода и входа жидкости.

Объемные счетчики жидкости имеют различную конструкцию. Одна из них (рис. 155, *в*) позволяет периодически измерять объем. Для измерения закрывают краны *4, 5* и отсчитывают время наполнения сосуда *3* от метки M_2 до метки M_1. После замера краны *4* и *5* снова открывают и жидкость свободно стекает в приемник, который сообщается с атмосферой через трубку *2*.

В других объемных измерителях расхода (рис. 155, *г*) жидкость поступает через трубку *1* в сосуд *2* непрерывно, и когда ее уровень достигнет верхней части сифона *4*, она сливается в один прием. Счет циклов слива ведут по числу электрических импульсов, возникающих при разрыве контакта между электродами *3* и *5*. Чтобы измерение было правильным, скорость поступления жидкости в сосуд *2* должна быть значительно меньше скорости слива при опорожнении сосуда через сифон. Точность измерения таким счетчиком не превышает 1 – 2%.

8.2. Перекачивание жидкости

Перекачивание жидкости применяют в лабораторных установках для синтеза веществ, при дозировании ядовитых и легко воспламеняющихся жидкостей, при работе с особо чистыми веществами, для транспортировки легко окисляющихся на воздухе жидкостей и в ряде других случаев. Для перекачивания применяют центробежные, сильфонные, трубчатые насосы и монтежю.

Перекачивание жидкости с помощью этих средств сильно упрощает технику работы, освобождает руки экспериментатора.

Стеклянные центробежные насосы. Центробежный насос состоит из стеклянного кожуха *1* (рис. 156, *а*), закрытого фторо-

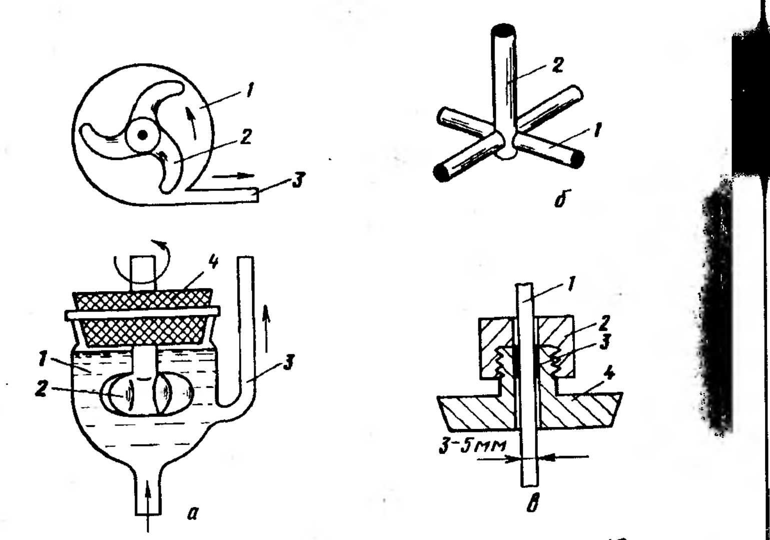


Рис. 156. Стеклянный центробежный насос (*а*), трубчатый ротор (*б*) и уплотнение ротора (*в*)

пластовой пробкой *4*, служащей одновременно и подшипником для оси ротора *2*. Поэтому отверстие в пробке должно иметь почти такой же диаметр, что и ось, которая при вращении ротора не должна совершать колебаний. Фторопластовая поверхность отверстия пробки превосходно скользит по стеклу без всякой смазки и не изменяет своих свойств до 200 °С. Трубка *3* соединена с приемником жидкости.

Если такой насос работает вне перекачиваемой жидкости, то часть ее неизбежно вытекает через зазор между осью и внутренней поверхностью отверстия в пробке, но количество теряемой жидкости невелико, не более 1 мл/ч, если диаметры отверстия и оси почти совпадают. Чтобы уменьшить потери жидкости применяют простое сальниковое уплотнение *3* из фторопластового волокна (рис. 156, *г*), а верхнюю часть пробки *4* делают с нарезкой, на которую навинчивают гайку *3* с отверстием для оси *1*.

Так как ротор *2* и корпус насоса *1* изготовлены из стекла, насос можно использовать для перекачивания практически любых жидкостей, кроме сильно щелочных и содержащих фтороводород или фториды щелочных металлов.

Для того чтобы насос исправно работал, зазор между ротором и нижней и верхней частями корпуса не должен превышать 1 - 2 мм. При диаметре корпуса 50 мм, ширине лопастей ротора 10 мм, числе оборотов ротора 1000 об/мин, насос вне жидкости развивает давление в 50 торр и перекачивает до 3 л/мин жидкости.

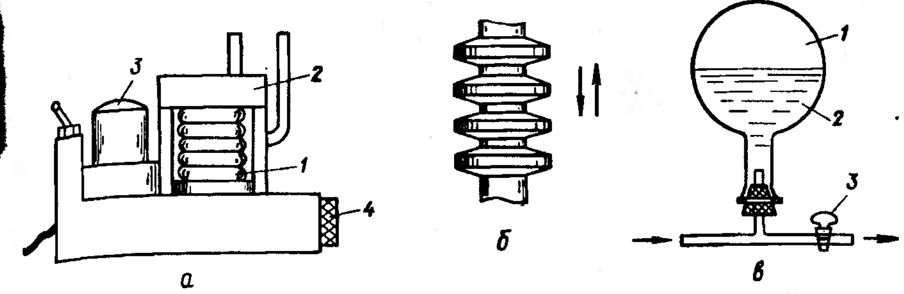


Рис. 157. Сильфонный насос **Гойхраха (*а*), сильфон (*б*) и буферное** устройство (*в*)

Ротор лабораторного погружного насоса может быть еще более простым. Для этого к стеклянной трубке *2* (рис. 156, *б*), служащей осью, диаметром 8 – 10 мм крестообразно припаивают четыре отрезка *1* трубки того же диаметра. Такой ротор помещают в корпус *1* (рис. 156, *а*) с отводящей трубкой *3*. Если диаметр корпуса *1* равен 90 мм, а высота его 25 мм, то производительность насоса может составить до 600 – 700 мл/мин при максимальном напоре в 90 мм вод. ст.

Насос перед пуском полностью заполняют перекачиваемой жидкостью. Если внутрь корпуса попадет воздух, то перекачивание жидкости прекращается. Воздух удаляют, снова заполняя насос жидкостью или повторно включая и выключая электродвигатель.

Для нормальной работы стеклянных центробежных насосов выбирают более широкие резиновые шланги и устраняют любые сужения на пути потока жидкости: краны с узким отверстием, соединительные трубки малого диаметра, изгибы трубок с острым углом и др.

Сильфонные насосы (рис. 157, *а*), изготовленные из фторопласта-4, конструкции Гойхраха, позволяют перекачивать особо чистые агрессивные жидкости. Приведенный на рисунке насос состоит из двух сильфонов *1*, клапанной коробки *2* и электродвигателя *3*. Производительность такого насоса 5 – 60 л/ч. Производительность насоса регулируют путем изменения хода сильфона при помощи ручки *4*, связанной с механической частью насоса.

Сжатие и растяжение фторопластового сильфона (рис. 157, *б*) во избежание его разрыва делают небольшим. Для некоторого выравнивания пульсаций потока жидкости служит газовый буфер (рис. 157, *в*). Поток жидкости тормозится краном *3*, перед которым размещают колбу *1*, наполненную наполовину газом. При возрастании расхода часть жидкости проникает в колбу,

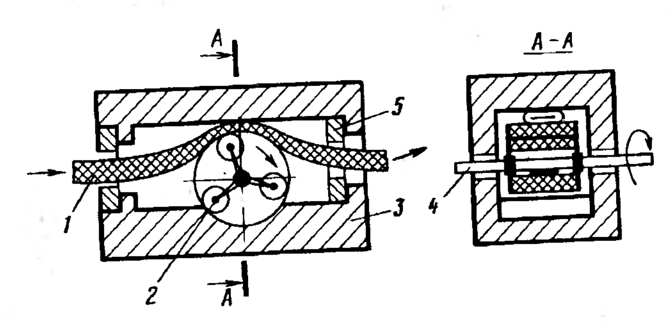


Рис. 158. Устройство трубчатого насоса

сжимая газ. При временном уменьшении потока жидкости сжатый газ выталкивает часть жидкости из колбы.

В сильфонных насосах устранен недостаток поршневых насосов – неплотность между поршнем и цилиндром.

Гойхрах Арон Израилевич (1912 – 1989) – русский инженер, конструктор многих приборов для работ с особо чистыми веществами.

Трубчатый (бесклапанный) насос (рис. 158) действует путем пережимания резиновой эластичной трубки *1* тремя роликами *2* по стенке корпуса *3* насоса. Ролики прокатываются один за другим по резиновой трубке, проталкивая в ней жидкость слева направо. Ролики укреплены на оси *4* ротора, приводимого в движение электромотором. Недостаток трубчатого насоса – стремление резинового шланга к сдвигу по направлению вращения роликов. Поэтому с внутренней стороны корпуса насоса по ходу движения жидкости шланг имеет уплотняющее кольцо *5*, предотвращающее такой сдвиг.

Насос позволяет создавать на выходе давление до 0,3 МПа и перекачивать суспензии и эмульсии.

Монтежю (от фр. monte-jus – поднимать сок) – аппарат-вытеснитель для подачи жидкости на определенную высоту. При помощи монтежю можно перекачивать в верхнюю часть лабораторной установки кислоты и их водные растворы, другие агрессивные жидкости; в процессе транспортировки они соприкасаются только со стеклом. Если же изготовить монтежю из полиэтилена, то можно перекачивать фтороводородную кислоту и водные растворы сильных оснований.

Для перекачивания жидкостей при помощи монтежю применяют либо сжатый воздух (рис. 159, *а*), либо вакуум (рис. 159, *б*).

Сжатый воздух или азот из баллона подают в монтежю через трубку *1* (рис. 159, *а*). Сосуд *2* заполняют жидкостью через воронку *5*, имеющую внизу поплавковый клапан *4*. Когда под дав-

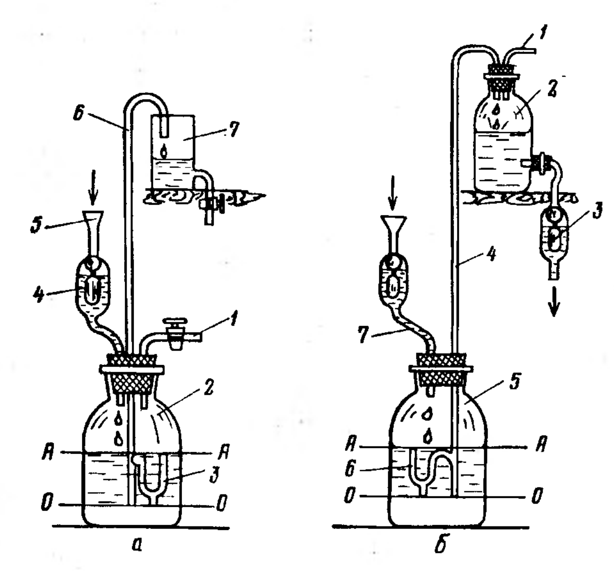


Рис. 159. Монтежю для сжатого воздуха (*а*) и вакуума (*б*)

лением воздуха уровень жидкости в сосуде *2* достигнет отметки 0 – 0, воздух через регулятор уровня *3* свободно начнет проходить в трубку *6* и перекачивание жидкости прекратится. В это время начнет поступать жидкость из воронки *5* и постепенно заполнять сосуд *2*, поднимаясь до уровня *А – А*. Достигнув этого уровня, жидкость заполнит колено *3* и перекроет доступ воздуха в трубку *6*. Давление воздуха в сосуде *2* возрастет, клапан *4* закроет доступ жидкости из воронки в сосуд *2*, и жидкость будет выдавливаться по трубке *6* в приемный сосуд *7*. Передавливание жидкости закончится, когда ее уровень понизится до отметки 0 – 0. Выход для воздуха освободится, давление его в сосуде *2* понизится и клапан *4* снова откроет путь для жидкости из воронки *5* в сосуд *2*.

Ядовитые и сильно пахнущие жидкости передавливать таким способом нельзя. Как только открывается доступ воздуха в трубку *6*, он будет пробулькивать через оставшуюся в ней часть жидкости и, выходя из сосуда *7*, выносить пары жидкости в лабораторию.

Монтежю с использованием вакуума (рис. 159, *б*) работает следующим образом. Воздух непрерывно отсасывается через трубку *1* водоструйным насосом (см. рис. 258). Как только уровень жидкости в нижнем сосуде *5* достигнет отметки *А – А*, жидкость по трубке *4* начнет поступать в сосуд *2*, и клапан *3* под воздействием вакуума поднимется и закроет сток жидкости.

При понижении уровня жидкости до отметки 0 – 0 разряжение в сосуде *2* упадет, жидкость начнет поступать в сосуд *5* через трубку *7*. Одновременно поплавок *3* опустится и жидкость начнет вытекать из сосуда *2*. Пары жидкости, увлекаемые током воздуха, попадают через трубку *1* в водоструйный насос и уносятся потоком воды, не загрязняя воздух лаборатории.

Клапаны двух рассмотренных монтежю – стеклянные со шлифованным седлом и нешлифованным шариком (см. рис. 40). Корпус поплавка полый, так что он плавает в жидкости и шарик все время слегка прижат к седлу. При вместимости нижних сосудов 250 мл и высоте расположения верхних сосудов в 3 м можно перекачать в течение 1 ч около 30 л жидкости.

8.3. Удаление влаги и растворенных газов из органических жидкостей

Вода содержится в виде примеси во всех органических растворителях, поскольку она часто присутствует в них при синтезе, а также в связи с тем, что практически все органические растворители в той или иной степени гигроскопичны. Газы, входящие в состав атмосферы, также являются постоянными примесями всех жидкостей.

Примесь воды удаляют из органических растворителей с помощью осушающих средств (см. разд. 7.2), в качестве которых выбирают вещества, плохо растворимые в жидкости и не вступают с ней в химическое взаимодействие.

Жидкое органическое вещество высушивают либо в эксикаторе (см. рис. 32), либо в плоской широкой чашке над осушителем, либо встряхивая в конической колбе вместе с осушающим реагентом. В последнем случае твердую фазу отделяют фильтрованием (см. разд. 9.4), а фильтрат перегоняют (см. разд. 8.4). Перегонку органического растворителя без предварительного удаления осушителя проводить не следует, так как некоторые осушители, например $CaCl_2$, легко при нагревании выделяют воду. В тех случаях, когда требуется довести содержание воды до 0,005% и ниже, рекомендуют использовать сульфат кальция $CaSO_4$. Сульфат кальция хуже других осушителей растворим в большинстве органических растворителей, не реагирует с ними в отличие от P_4O_{10}, не катализирует их разложение, механически устойчив и легко регенерируется.

Обезвоживание простейших спиртов осуществляют при помощи алкоголята магния. В частности, для удаления примеси воды (0,5–0,7%) из этанола, метанола или пропанола применяют следующий способ. В колбу емкостью 1,5 л, снабженную обратным холодильником (см. рис. 58), насыпают 5 г стружек магния

и 0,5 г иода (катализатор) и заливают 60 – 70 мл спирта, например этанола. Смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения водорода:

$$Mg + 2C_2H_5OH = Mg(C_2H_5O)_2 + H_2\uparrow.$$

После окончания реакции в колбу вводят 800 – 900 мл обезвоживаемого этанола и кипятят в течение 20 – 30 мин. Затем обратный холодильник заменяют на дефлегматор (см. рис. 162) и обычный холодильник и отгоняют этанол, освобожденный в значительной степени от примеси воды. Полученный в первой реакции этилат магния в процессе кипения этанола взаимодействует с примесью воды:

$$Mg(C_2H_5O)_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2\downarrow + 2C_2H_5OH.$$

При перегонке этанола гидроксид магния $Mg(OH)_2$ остается в кубовом остатке.

Органические жидкости, не взаимодействующие с Na и Ca, например диэтиловый эфир, ацетон, осушают небольшим количеством этих металлов. Очищенные от поверхностной пленки оксидов кусочки Na или Ca разрезают ножом на части размером с горошину и быстро помещают в обезвоживаемую органическую жидкость. Колбу закрывают пробкой, трубка которой соединена со склянкой Тищенко (рис. 28, *д*), наполненной P_4O_{10} (см. разд. 7.2). Через сутки обезвоженную жидкость отгоняют.

Малополярные органические растворители типа бензола C_6H_6, хлороформа $CHCl_3$, диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$, этилацетата $CH_3COOC_2H_5$ и других можно высушить при помощи медленной фильтрации через колонку с гранулированным обезвоженным Al_2O_3 или SiO_2. После такой операции содержание влаги, в частности, в $(C_2H_5)_2O$ и $CH_3COOC_2H_5$ снижается с 1 – 2% до 0,01%.

Для более полного удаления примеси воды из некоторых органических растворителей применяют перегонку (см. разд. 8.4) тройных азеотропных смесей. Так, чтобы понизить в этаноле содержание воды до 0,2% при исходной концентрации примерно 5%, к нему добавляют рассчитанное количество бензола и смесь перегоняют. Сначала при температуре кипения 64,86 °C отгоняется тройная азеотропная смесь, содержащая 74,1% C_6H_6, 18,5% C_2H_5OH и 7,4% H_2O, а затем, если продолжать перегонку, – двойная смесь с температурой кипения 68,24 °C, содержащая 67,6% C_6H_6 и 32,4% C_2H_5OH, после чего уже при температуре кипения 78,4 °C перегоняется этанол с содержанием воды всего 0,2%. Вместо бензола можно использовать для удаления примеси воды из этанола перегонку тройных азеотропных смесей, содержащих дихлорэтан или тетрахлорид углерода.

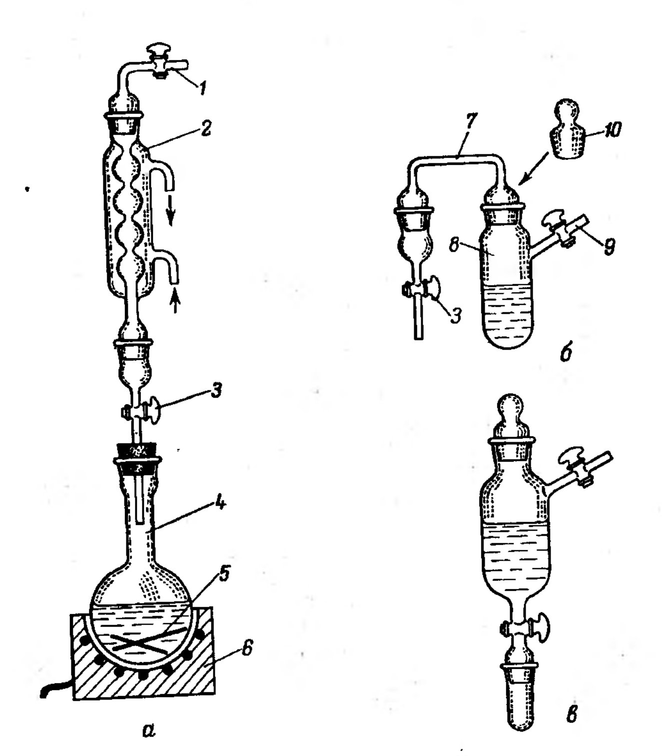


Рис. 160. Установка с обратным холодильником (*а*) и сосуды-приемники (*б*, *в*): *1* – трубка; *2* – холодильник; *3* – кран; *4* – колба; *5* – капилляры; *6* – колбонагреватель; *7* – переходник; *8* – приемник; *9* – трубка; *10* – пробка

Более подробные сведения о составе тройных азеотропных смесей можно найти в специальных справочниках.

Напомним, что азеотропные смеси характеризуются равенством составов равновесных жидкой и паровой фаз и при их перегонке образуется конденсат того же состава, что и исходный раствор. Поэтому азеотропные смеси называют также нераздельнокипящими. При изменении внешнего давления азеотропная смесь может оказаться уже другого состава.

Удаление из жидкостей растворенных газов осуществляют кипячением их с обратным холодильником *2* (рис. 160, *а*) под уменьшенным давлением, создаваемым водоструйным насосом (см. рис. 258), присоединяемым к трубке *1*. Через 20 – 40 мин непрерывного кипения жидкости (время определяется объемом и составом жидкости) отключают вакуум и прекращают нагрев. Затем перекрывают кран *3* и снимают холодильник. Жидкость, освобожденную от газа, переливают из колбы *4* в приемник *8* (рис. 160, *б*) при помощи вакуума, используя переходник *7*.

После перелива жидкости приемник *8* закрывают пришлифованной пробкой *10*. Приемником жидкости может служить и сосуд с нижним спуском (рис. 160, *в*).

Если жидкость обладает низкой температурой кипения, то применение вакуума нецелесообразно. В этом случае ограничиваются кипячением жидкости под атмосферным давлением, пропуская через обратный холодильник жидкий хладоагент, а не водопроводную воду.

8.4. Перегонка жидкостей (дистилляция)*

В настоящее время фирмами выпускаются разнообразные лабораторные установки, собранные из стандартных деталей, от приборов с загрузкой менее 1 г до установок с непрерывным процессом перегонки производительностью до 5 л/ч, а также полностью автоматизированные установки, работающие при атмосферном давлении и глубоком вакууме.

Перегонка, или дистилляция (от лат. distillatio – стекание каплями), – процесс разделения жидких смесей на отличающиеся по составу фракции. Она основана на различии при кипении составов жидкости и образующегося из нее пара. Осуществляют перегонку путем частичного испарения жидкости и последующей конденсации пара. Отогнанная фракция (дистиллят) обогащена относительно более летучим (низкокипящим) компонентом, а остаток неотогнанной жидкости – менее летучим (высококипящим).

Жидкость закипает, когда давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению (см. рис. 137). При уменьшении внешнего давления уменьшается и температура кипения жидкости. Если внешнее давление не изменяется и жидкость не содержит примесей, то температура кипения в процессе перегонки не изменяется. При перегонке растворов жидких веществ температура кипения постепенно повышается к концу процесса.

Простейший прибор для однократной перегонки жидкостей состоит из колбы Вюрца *2* (рис. 161, *а*), холодильника *3*, алонжа *6* и приемника дистиллята *7*. В колбу помещают для облегчения кипения капилляры *4* с запаянным концом. Они предотвращают толчки при кипении жидкости. Используют капилляры только один раз. Верхнюю часть ртутного резервуара термометра *1* располагают так, чтобы она находилась на уровне нижнего края отверстия отводной трубки колбы. В этом случае ртутный резер-

*В этом разделе рассмотрена самая элементарная техника, применяемая при перегонке.

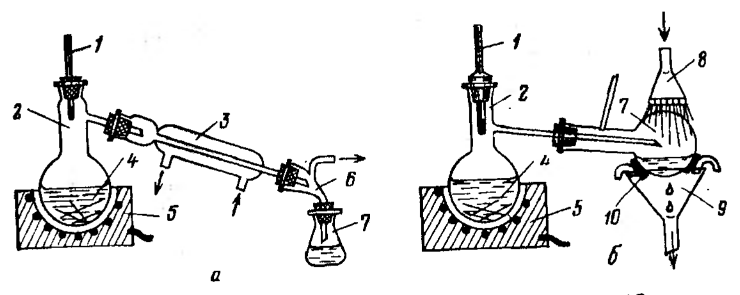


Рис. 161. Приборы для перегонки низко- (*а*) и высококипящих (*б*) жидкостей:
1 – термометр; *2* – колба Вюрца; *3* – холодильник; *4* – капилляры; *5* – колбонагреватель; *6* – алонж; *7* – приемник; *8* – распределитель; *9* – воронка; *10* – резиновая прокладка

вуар хорошо омывается паром перегоняемой жидкости и термометр дает правильные показания температуры кипения жидкости. На конце ртутного резервуара термометра при перегонке должна удерживаться капля конденсата, ее отсутствие указывает на то, что пар перегрет и термометр показывает завышенную температуру кипения.

Движение охлаждающей воды в холодильнике *3* всегда направляют снизу вверх, к более горячей части внутренней его трубки. При обратном движении охлаждающей воды в верхней части холодильника образуется воздушный карман из-за выделения из воды растворенного воздуха, что приводит к перегреву и растрескиванию спая внутренней трубки и внешней рубашки холодильника.

При фракционировании конденсата с отбором отдельных фракций, имеющих узкий интервал температур кипения, применяют алонжи-"пауки" (рис. 48, *в, г*), легко поворачивающиеся в их пришлифованном соединении с холодильником. Если конденсат чувствителен к влаге воздуха и его примесям, то к концу отводной трубки алонжа присоединяют предохранительные склянки Дрекселя (см. рис. 27) или Тищенко (см рис. 28).

Применение колбы Вюрца с высоко расположенной отводной трубкой уменьшает унос в холодильник капельно-жидкой фазы вместе с паром.

Колбы с перегоняемой жидкостью нагревают в колбонагревателях (см. рис. 118), газовыми горелками (см. рис. 112) и в жидкостных банях (см. разд. 6.1). Использование последних позволяет регулировать температуру нагревания перегоняемой жидкости. Рекомендуют температуру в жидкостной бане поддерживать на 20 – 30 °С выше температуры кипения перегоняемой жидкости для большей равномерности кипения и предотвращения перегревания жидкости.

Скорость перегонки считают нормальной, если из холодильника стекает примерно одна капля конденсата в 2 – 3 с. До конца перегонять жидкость не рекомендуют. Перегонку прекращают, когда в колбе остается около 1/10 части первоначального объема жидкости.

Перегонку высококипящих жидкостей (температура кипения больше 250 °С) проводят без водяного холодильника (рис. 161, *б*). В качестве холодильника используют колбу Вюрца *7*, орошаемую водой через распределитель *8* с пористой пластинкой. В воронку *9* помещают толстую полоску *10* из алюминия или меди с поролоновой или резиновой накладкой, чтобы колба *7* не закрывала полностью отверстие воронки. Подобный охлаждаемый приемник конденсата особенно удобен при перегонке жидкости из реторты (см. рис. 25).

Фракционная перегонка с применением дефлегматоров позволяет производить более тщательное разделение раствора нескольких жидкостей на относительно чистые индивидуальные компоненты. Действие дефлегматоров состоит в том, что в них при неполном охлаждении пара кипящего раствора происходит частичная конденсация пара более высококипящей жидкости. Образовавшийся промежуточный конденсат называют *флегмой* (от греч. *phlegma* – слизь, мокрота). Флегма стекает обратно в колбу *6* (рис. 162, *а*), а пар обогащается компонентом с более низкой температурой кипения и попадает в холодильник *3*, где подвергается уже полной конденсации. Дефлегматоры способствуют выделению порции конденсата с узким интервалом температуры кипения порядка 1 – 2 °С.

Среди различных типов дефлегматоров наименее эффективными являются дефлегматоры Вюрца (рис. 162, *б*). Эффективность их почти такая же, как и цилиндрической стеклянной трубки. Разделяющая способность такого дефлегматора резко повышается, если на дно каждой сферической поверхности положить стеклянный шарик (рис. 162, *в*) и дать возможность конденсату стекать по боковым трубочкам в колбу с кипящей жидкостью. У каждого шарика накапливается небольшой слой флегмы, через который прорывается пар, обогащаясь все более летучим компонентом. Хорошим разделяющим действием обладают дефлегматоры Гемпеля (рис. 162, *г*), содержащие насадку из стеклянных бус. В дефлегматоре Кальбаума (рис. 162, *д*) осуществлен принцип предварительного обогревания внутренней трубки паром перегоняемой жидкости. Дефлегматором может служить трубка с любой насадкой (рис. 162, *е*), например состоящий из битого стекла или обрезков стеклянных палочек и трубочек. Однако наиболее совершенной считают насадку из отрезков стеклянной спирали. В такой насадке достигается наилучший контакт между паром и флегмой.

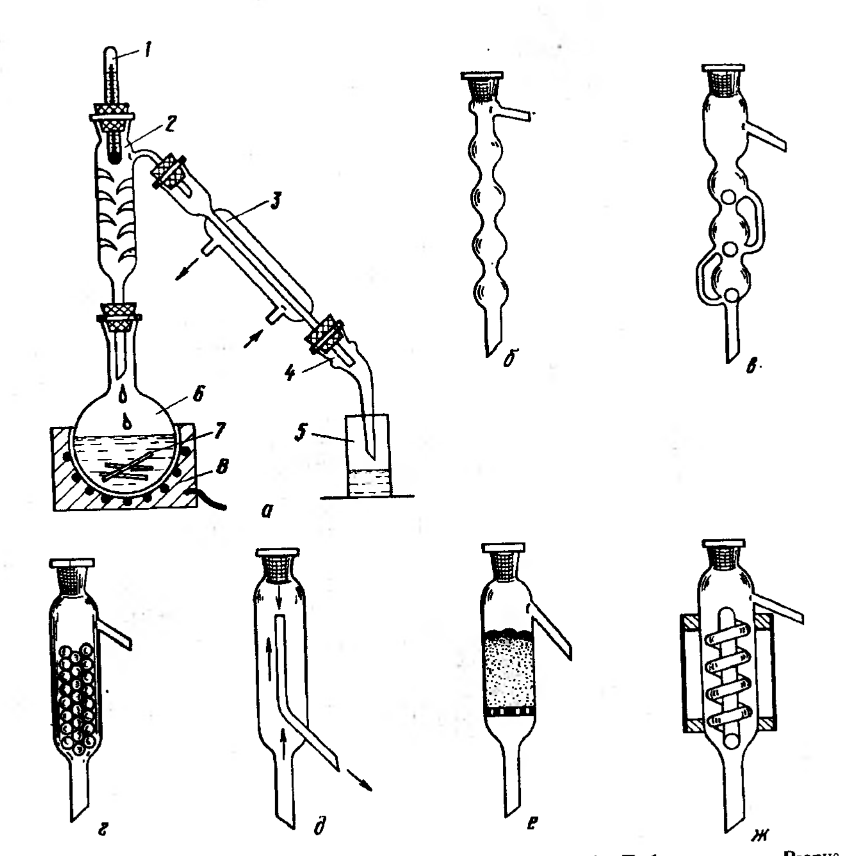


Рис. 162. Установка для фракционной дистилляции (*а*). Дефлегматоры Вюрца (*б*), шариковый (*в*), Гемпеля (*г*), Кальбаума (*д*), с насадкой (*е*) и Видмера (*ж*): *1* – термометр; *2* – елочный дефлегматор; *3* – холодильник; *4* – алонж; *5* – приемник; *6* – колба; *7* – капилляры; *8* – колбонагреватель

В дефлегматоре Видмера (рис. 162, *ж*) вместо насадки использована стеклянная спираль, удлиняющая путь движения пара, а воздушная рубашка препятствует его значительной конденсации и тем самым способствует установлению фазового равновесия между флегмой и паром.

Качество работы дефлегматора оценивают отношением количества флегмы, стекающей в колбу, к количеству полученного конденсата в единицу времени. Это отношение называют *флегмовым числом.* С увеличением флегмового числа возрастает при прочих равных условиях разделительная способность дефлегматора. В этом плане елочный дефлегматор *2* (рис. 162, *а*) эффективнее шарикового. Елочный дефлегматор рассматривают как колонку с насадкой.

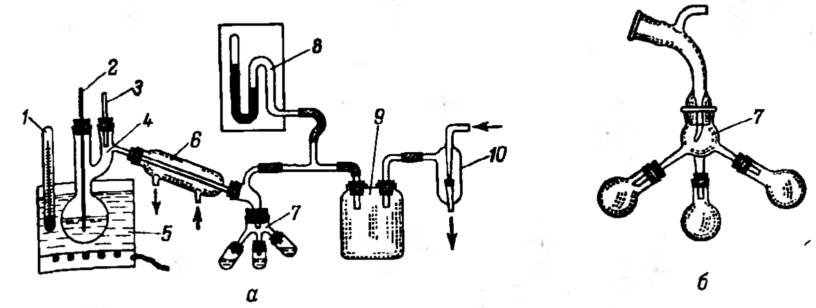


Рис. 163. Установка для вакуумной перегонки (*а*). Приемник дистиллята Бредта (*б*)

Перегонку в вакууме применяют для снижения температуры кипения жидкостей, испаряющихся в обычных условиях при слишком высоких температурах или разлагающихся при кипении под атмосферным давлением.

Жидкости при вакуумной перегонке в меньшей степени подвергаются воздействию кислорода воздуха, кроме того, за счет снижения температуры кипения становится возможным разделение жидкостей при температуре ниже температуры разложения. Используя вакуумную перегонку, можно разделить даже азеотропные смеси. Например, раствор этанола (C_2H_5OH) в воде кипит в вакууме, равном 70 торр при температуре около 28 °С, без образования азеотропной смеси. Поэтому вакуумной перегонкой можно получить этанол с содержанием менее 0,2% воды, не прибегая к перегонке тройных азеотропных смесей.

Вакуумную перегонку ведут при остаточном давлении 0,5 – 10,0 торр. При более низких давлениях используют специальную аппаратуру. Установка для вакуумной перегонки (рис. 163, *а*) состоит из колбы Клайзена *4* (Фаворского, см. рис. 23 или Арбузова, см. рис. 24), холодильника *6*, приемника Бредта *7* (алонжа-паука), вакуумметра *8* системы для получения вакуума *9*, *10*, жидкостной бани *5* с термометром *1* и контрольного термометра *3*.

Капилляр *2* в колбе Клайзена *4* (или в колбе Фаворского) служит для предупреждения взрывного вскипания перегоняемой жидкости. Он доходит почти до дна колбы. Хороший капилляр даже при небольшом избыточном давлении должен пропускать лишь мелкие отдельные пузырьки воздуха, образующие в кипящей жидкости тонкую струйку. Капилляр обеспечивает также равномерность кипения и способствует перемешиванию жидкости.

При вакуумной перегонке применяют колбы только с круглым дном. Для отбора фракций конденсата используют прием-

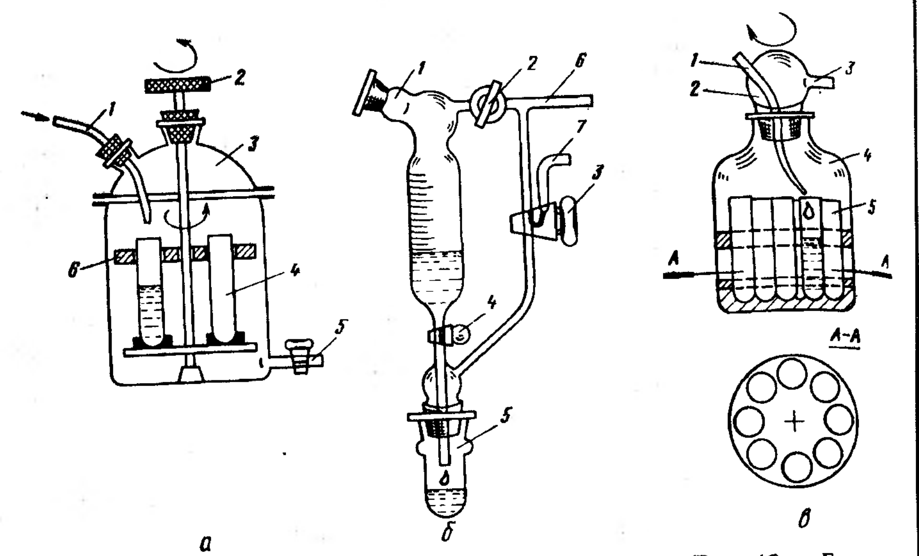


Рис. 164. Приемники дистиллята Брюля (*а*), Аншютца – Тиле (*б*) и Бернауэра (*в*):

а: *1* – конец холодильника; *2* – ручка поворота штатива; *3* – крышка; *4* – пробирки; *5* – вакуумный кран; *6* – штатив

ники различной конструкции: алонж Бредта (см. рис. 163, *б*), приемник Брюля (рис. 164, *а*), алонж Аншютца – Тиле (рис. 164, *б*), приемник Бернауэра (рис. 164, *в*).

Бредт Юлиус (1855 – 1937) – немецкий химик-органик.
Брюль Юлиус Вильгельм (1850 – 1911) – немецкий физикохимик.

Приемники конденсата позволяют делить его на фракции, не отключая прибор от вакуума. В приемнике Брюля можно вращать штатив *6* с пробирками *4* для приема конденсата. Поворачивая ручку *2*, подставляют поочередно одну пробирку за другой под конец *1* холодильника. Пробирки перед началом работы нумеруют, чтобы не перепутать отобранные фракции.

Приемник Бернауэра позволяет также при повороте корпуса *4* вокруг головки *2* подставлять под конец холодильника *1* одну пробирку *5* за другой, не отключая вакуума. Вакуумная система подсоединена к отростку *3*.

Самым наилучшим среди приемников является алонж Аншютца – Тиле. Он исключает возможность контакта пара одной фракции, особенно летучей, с другими фракциями и тем самым избавляет их от смешения. В процессе перегонки кран *2* алонжа открыт. Он соединяет его через трубку *6* с вакуумной системой. Дистиллят при открытом кране *4* стекает в приемник *5*. Если кран *4* закрыть, то дистиллят начнет собираться в измерительном цилиндре *1*. Из него затем можно перелить определенный объем дистиллята в приемник *5*. При смене приемников сначала закрывают кран *4*, а трехходовым краном *3* впускают через трубку *7* воздух в приемник *5*, после чего его снимают и ставят новый. Затем кран *2* на некоторое мгновение закрывают, чтобы не допустить снижения вакуума в приборе, а кран *3* поворачивают так, чтобы приемник был соединен с вакуумом через трубку *6* и воздух из него был бы удален. После этого кран *2* снова открывают.

Для предотвращения потерь дистиллята, возможных при длительных перегонках, приемники Брюля и Бернауэра помещают в ванны с охлаждающей смесью (см. разд. 6.11).

Если при включении вакуума нужное разрежение не достигается, то тщательно проверяют все шлифы и краны, их смазку (см. разд. 1.7). В крайнем случае применяют замазки в местах соединения частей перегонной установки.

Когда перегонка закончена, прежде всего прекращают нагревание и т о л ь к о п о с л е э т о г о о т к л ю ч а ю т в а к у у м. Затем несколько приоткрывают винтовой зажим на резиновой трубке капилляра и дают воздуху проникнуть внутрь прибора, следя по вакуумметру и пузырькам за медленным его поступлением в колбу и холодильник. При большом потоке воздуха может произойти разбрызгивание остатка жидкости с уносом капельно-жидкой фазы в холодильник и дальше в приемник конденсата, кроме того, может быть поврежден ртутный вакуумметр из-за резкого удара ртути о стекло. Только после выравнивания давления внутри и снаружи прибора снимают приемник конденсата.

Если для создания вакуума используют водоструйный насос (см. рис. 258), то между ним и приемником ставят предохранительную склянку *9* (см. рис. 163, *а*). Перед масляным вакуум-насосом (см. разд. 10.8) помещают либо ловушку для вымораживания пара перегоняемой жидкости (см. разд. 10.9), либо поглотительную склянку или колонку для защиты насоса от пара дистиллята. Выбор поглотителей определяется составом жидкости.

При вакуумной перегонке сильно пенящихся жидкостей возможен их переброс в холодильник. В этом случае применяют не колбу Клайзена, а колбу Фаворского (см. рис. 23), и перегонку ведут при малом заполнении колбы жидкостью. Опасность вскипания и перебрасывания жидкости при перегонке до некоторой степени уменьшается, если подогревать колбу выше уровня перегоняемой жидкости. Равномерность процесса перегонки обеспечивает также прикапывание перегоняемой жидкости из капельной воронки (см. рис. 53, *г*) в колбу Фаворского со скоростью, равной скорости отгона дистиллята.

При вакуумной перегонке внутренний диаметр трубок не должен быть меньше 10 мм. Заметим, что значение температуры кипения, измеренное в условиях вакуумной перегонки с использованием установки, приведенной на рис. 163, – малодостоверная величина (см. разд. 8.7).

Вакуумную перегонку следует проводить очень внимательно и обязательно с защитой глаз и лица от возможного взрыва вакуумированных стеклянных сосудов.

Перегонку с водяным паром применяют преимущественно для выделения, разделения и очистки веществ мало растворимых в воде и с нею не взаимодействующих, обладающих к тому же значительным давлением пара при температуре кипения воды. В частности, такую перегонку используют для очистки смол самого различного состава, разделения смазочных масел, очистки эфирных масел, жирных кислот и др.

Перегонка вещества с водяным паром уменьшает термическое воздействие на разделяемые вещества, что приближает этот метод по существу к вакуумной перегонке.

Перегонку с водяным паром проводят как при атмосферном давлении, так и в вакууме. Чтобы осуществить перегонку, водяной пар из генератора пара *2* (рис. 165), снабженного электронагревателем *1*, пропускают в колбу *8* с перегоняемой жидкостью, нагретой на жидкостной бане *7* до 105 – 110 °С во избежание конденсации водяного пара. Пар хорошо перемешивает жидкость, уменьшает опасность ее перегрева и извлекает необходимые компоненты, унося их в холодильник *9*. Генератор пара может быть как металлическим, так и стеклянным (колба больших размеров с водомерной трубкой *3*). Длина предохранительной трубки *4* вне парогенератора должна быть не менее 50 см. При резком повышении давления внутри парогенератора часть воды выбрасывается через эту трубку в сливное устройство *5* и отводится в какой-либо приемный сосуд. Генератор присоединяют к водоотделителю *6* после начала кипения воды при помощи шлифов или резиновой трубки. Перед его присоединением колба *8* должна быть уже нагрета до 105 – 110 °С и эта температура во время перегонки не должна снижаться. При повышении температуры в колбе *8* выше 110 °С скорость перегонки с паром возрастет, но одновременно уменьшится степень разделения веществ.

В приемник *10* при перегонке поступает эмульсия. Когда из холодильника начнут появляться прозрачные капли одной воды, перегонку заканчивают: открывают кран водоотделителя *6* и прекращают нагрев генератора.

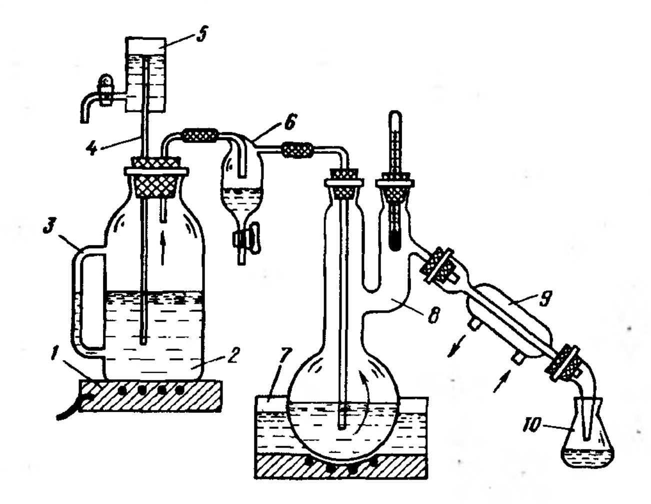


Рис. 165. Установка для перегонки жидкостей с водяным паром

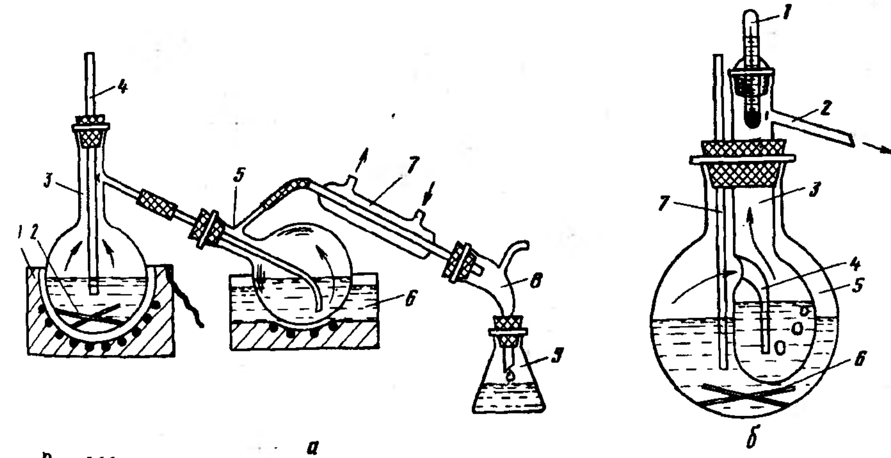


Рис. 166. Упрощенная установка для перегонки жидкостей с водяным паром (*а*) и прибор Поцци – Эскота (*б*):

а: *1* – колбонагреватель; *2* – капилляры; *3* – колба Вюрца; *4* – предохранительная трубка; *5* – колба Вюрца с перегоняемой жидкостью; *6* – жидкостная баня; *7* – холодильник; *8* – алонж; *9* – приемник дистиллята;

б: *1* – термометр; *2, 4* – трубки; *3* – сосуд; *5* – парогенератор; *6* – капилляры; *7* – предохранительная трубка

После отсоединения приемника дистиллята от холодильника *9* его содержимое переливают в делительную воронку (см. рис. 53) и удаляют водную фазу. Ее или органическую фазу можно отделять и в процессе перегонки, если к холодильнику присоединить приемник Аншютца– Тиле (см. рис. 164, *б*).

Упрощенная установка для перегонки жидкостей с водяным паром может быть собрана из имеющейся в лаборатории химической посуды. В качестве генератора пара используют колбу Вюрца *3* (рис. 166, *а*), нагреваемую колбонагревателем *1* или газовой горелкой. Во избежание переброса перегоняемой жидкости колбу *5*, в которой она находится, располагают наклонно. Трубка подачи пара должна доходить почти до самого дна колбы *5*, что позволяет наиболее экономно расходовать водяной пар. Соединение остальных частей установки понятно из рисунка.

Для перегонки паром небольших количеств жидкости пригоден прибор Поцци-Эскота (рис. 166, *б*), в котором колба *5* для получения пара служит одновременно и обогревателем перегоняемой жидкости, находящейся в сосуде *3*. Пар из колбы *5* переходит в этот сосуд по трубке *4* и увлекает за собой пар жидкости. Парообразная смесь через отросток *2* попадает в холодильник, а затем и в приемник.

Перегонку жидкости с водяным паром в вакууме рекомендуют вести без генератора пара, добавляя в колбу с очищаемой жидкостью удвоенный объем воды и применяя водоструйный насос. Можно вводить пар в колбу Клайзена *4* (см. рис. 163, *а*) через капилляр *2*, соединив его с генератором через предохранительную Т-образную трубку для сброса избыточного давления пара.

Ректификацию как особый вид перегонки применяют для разделения жидких веществ, мало отличающихся по температурам кипения. Ректификация – это многократные испарение жидкости и конденсация пара в колонке *2* (рис. 167, *а*) при противотоке пара и конденсата с частичным его возвратом *5* из холодильника *4*, расположенного вне колонки. При этом высококипящий компонент частично конденсируется из пара уже в колонке, а низкокипящий испаряется из жидкой фазы, стекающей из колонки в куб *1*, где кипит жидкость. В результате низкокипящий компонент концентрируется в верхней части колонки, конденсируется в холодильнике *4*, из которого может отбираться в виде очищенного продукта *6*.

Основной количественной характеристикой, определяющей потенциальные возможности ректификации, является константа распределения удаляемой примеси *B* между жидкой и паровой фазами $K_D(B)$:

$$K_D(B) = X_п(B)[1 - X_ж(B)]/\{X_ж(B)[1 - X_п(B)]\}, \qquad (8.1)$$

где $X_ж(B)$ и $X_п(B)$ – молярные доли примеси *B* соответственно в жидкой и паровой фазах.

Для сильно разбавленных растворов

$$K_D(B) = X_п(B)/X_ж(B). \qquad (8.2)$$

Удаление примеси *B* из кипящей жидкости протекает тем полнее, чем больше поверхность соприкосновения между возвращаемым в колонку конденсатом, флегмой и паром.

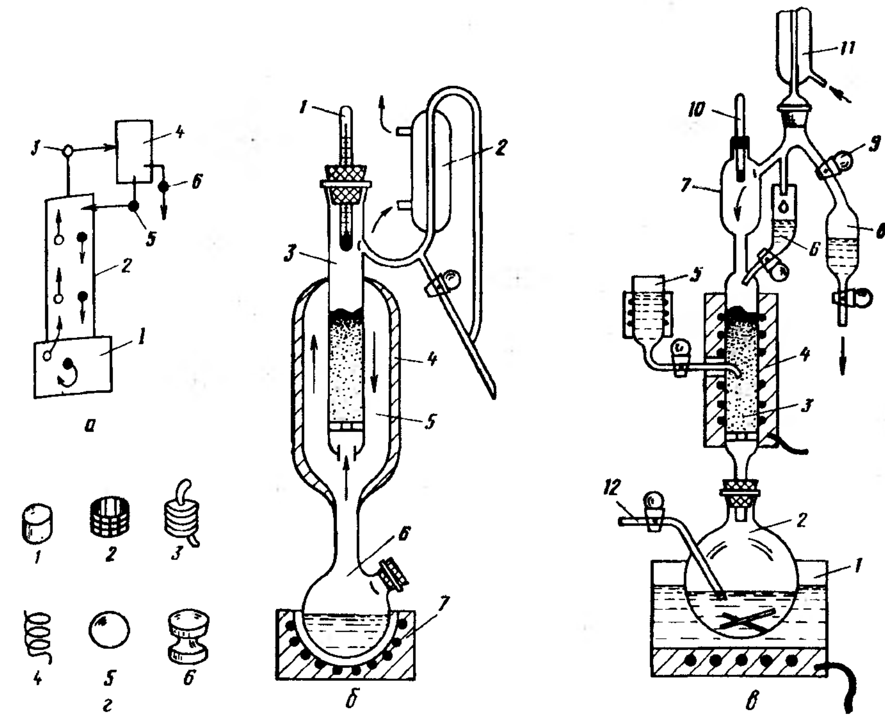


Рис. 167. Схема ректификационной колонки (*а*). Устройство колонки Андреева (*б*) и колонки непрерывного действия (*в*). Различные виды насадок (*г*):

а: *1* – куб; *2* – колонка; *3* – пар; *4* – холодильник; *5* – флегма; *6* – дистиллят;

б: *1* – термометр; *2* – головка конденсации; *3* – колонка с насадкой; *4* – термоизоляция; *5* – рубашка; *6* – колба; *7* – колбонагреватель;

г: *1* – кольца Рашига; *2* – кольца из проволочной сетки; *3* – витки из проволоки; *4* – кварцевые спиральки; *5* – бусинка; *6* – фарфоровые ролики

Простейшей ректификационной колонкой периодического действия является установка Андреева (рис. 167, *б*). Колонка *3* с насадкой обогревается в рубашке *5* паром кипящей в колбе *6* жидкости. Для такой колонки не требуется специальный обогрев. Недостаток такой установки состоит в том, что нижекипящий компонент попадает не только в колонку *3*, но и в рубашку *5*, откуда стекает в колбу *6*, что приводит к менее четкому разделению. Тем не менее такая колонка при вместимости колбы *6* 150 мл, диаметре колонки 15 мм, длине 180 мм и диаметре рубашки 30 мм позволяет разделять многие жидкие смеси.

Андреев Иван Иванович (1880 – 1919) – русский химик-технолог, основатель азотной промышленности в России.

Лабораторная установка для непрерывной ректификации может быть собрана из стеклянных стандартных узлов (рис. 167, *в*).

Очищаемая жидкость из обогреваемого сосуда *5* подается в центр колонки *3* с насадкой. Колонка имеет теплозащитный кожух *4* с электрообогревом. Счетчик капель *6* позволяет контролировать нагрузку колонки и флегмовое число, измеряемое долей конденсата, возвращаемого в колонку для орошения насадки. Значение флегмового числа регулируют при помощи крана *9* по отбору в приемник *8* очищенной жидкости. Конденсат (флегма) орошает через головку *7* насадку колонки сверху в противоток пару, и обычно эта часть конденсата больше, чем отбираемая в виде очищенного продукта.

Колонка *3* имеет высоту 500 – 1100 мм и представляет собой стеклянную или кварцевую трубку диаметром 20 – 30 мм с беспорядочно упакованной насадкой из кварцевых спиралек *4* (рис. 167, *г*), обладающих очень высокой разделительной и пропускной способностью. Другие виды насадок, в частности из обрезков стеклянных трубочек или палочек, менее эффективны.

Если необходимо увеличить пропускную способность колонки при атмосферном давлении, ее диаметр увеличивают до 50 мм.

Перед использованием колонку в собранном виде промывают, перегоняя чистый этанол при закрытом кране *9*. Для перегонки в колбу *2* заливают этанол на 2/3 ее объема и устанавливают такой режим работы, чтобы температура рубашки *4* колонки была на 5 – 10 °С ниже температуры кипения этанола, а число капель флегмы, падающих через счетчик *6* на верхнюю часть колонки, было в два-три раза больше, чем число капель, стекающих из колонки в колбу *2* с кипящим этанолом.

В этом случае колонка "захлебывается", из насадки вытесняется воздух и вся насадка промывается и смачивается этанолом. Захлебывание колонки означает, что конденсат не может стекать в колбу *2* и удерживается восходящим паром кипящей жидкости. Через некоторое время уменьшают нагрев колбы и дают стечь в нее конденсату из колонки. Затем захлебывание повторяют 2 – 3 раза и в конце дают возможность колонке работать около 1 ч в спокойном режиме, отбирая в приемник *8* несколько раз по 1 – 2 мл конденсата. После этого промывку колонки считают законченной, выключают нагрев *1* колбы и самой колонки, дают стечь в колбу всему конденсату из колонки, отсоединяют колбу и при помощи водоструйного насоса, присоединенного к головке 7 после удаления термометра *10*, пропускают через колонку сухой обеспыленный воздух. Перед использованием колонки в ней не должно остаться даже следов этанола.

Очищаемую жидкость наливают в колбу *2* и питатель *5*. Колбу нагревают на жидкостной бане *1* (см. разд. 6.1). Если темпе-

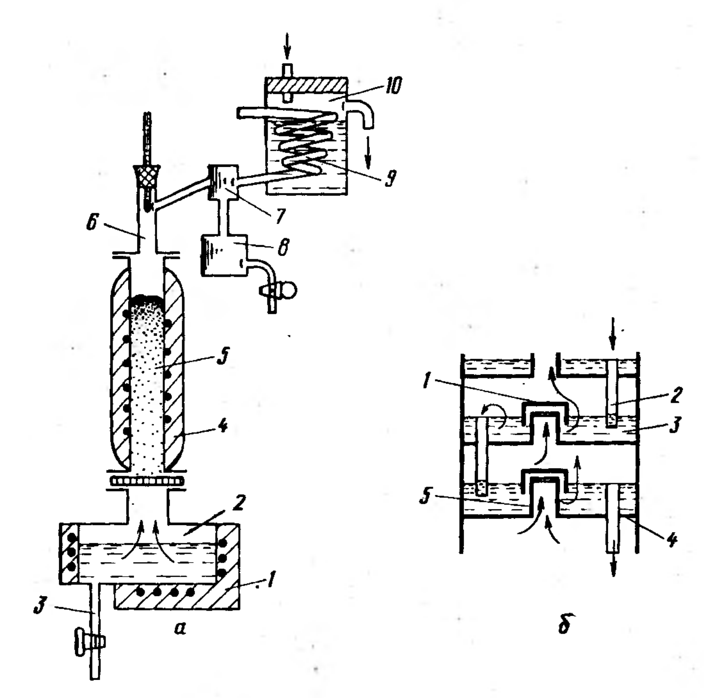


Рис. 168. Лабораторная ректификационная колонна из фторопласта (*а*) и колпачковая тарелка (*б*):

а: *1* – электронагреватель; *2* – куб; *3* – спускная трубка; *4* – теплоизоляция с электронагревателем; *5* – колонка; *6* – головка с термометром; *7* – распределитель конденсата; *8* – приемник; *9* – змеевик холодильника; *10* – бак охлаждения

ратура кипения жидкости не превышает 150 – 160 °С, то ректификацию проводят при атмосферном давлении. При более высокой температуре кипения жидкости предпочитают применение вакуумной ректификации, подключая водоструйный или механический вакуум-насос к холодильнику *11* и тщательно проверяя все пришлифованные узлы установки.

Перед отбором очищенного конденсата колонке дают возможность один-два раза захлебнуться, после чего устанавливают требуемый режим обогрева колбы *2* и колонки. Затем закрывают кран *9* и дают возможность колонке около 1 ч "поработать на себя" для установления равновесия между жидкой и паровой фазами. Оптимальный режим ректификации устанавливают экспериментально. Очищенный конденсат отбирают в приемник *8* только тогда, когда температура пара в головке *7* перестанет изменяться в течение некоторого времени. После этого флегмовое число уменьшают и увеличивают скорость отбора конденсата из приемника *8*. Как только температура пара возрастет, кран *9* закрывают и увеличивают флегмовое число.

Считают, что для достижения оптимальной разделяющей способности колонка должна работать при нагрузке, близкой к захлебыванию.

Подача исходной смеси из питателя *5* в единицу времени должна соответствовать количеству отбираемого дистиллята из приемника *8* и выводимой из колбы через трубку *12* жидкости, обогащенной труднолетучим компонентом.

Для получения особо чистых веществ установку по ректификации изготавливают из фторопласта-4 (см. разд. 1.3). Колонка *5* (рис. 168, *а*) такой установки состоит либо из фторопластовой трубы диаметром 30 – 50 мм с беспорядочно упакованной насадкой из фторопластовых колец типа колец Рашига *1* (рис. 167, *г*), либо из 4 – 5 фторопластовых царг диаметром около 100 мм с зажатыми между ними фторопластовыми тарелками колпачкового типа (рис. 168, *б*). На каждой тарелке *4* размещают три колпачка *1* и одну переточную трубку *2*. В таких колонках контакт между жидкостью *3* и паром происходит скачкообразно на тарелках: на них увеличивается содержание низкокипящего компонента в паре, покидающем тарелку через трубку *5*, по сравнению с составом пара, поступающего на нее с более низко расположенной тарелки.

Куб *2* установки (рис. 168, *а*) изготавливают из нержавеющей стали, нагревателем служит нихромовая спираль, размещенная в тепловой изоляции *1*. Обратный холодильник *9* змеевикового типа выполняют из фторопластовой трубки и помещают в бак *10* с проточной водой. При необходимости в бак можно загрузить соответствующую охлаждающую смесь (см. разд. 6.11). Приемная емкость *8* также изготовлена из фторопласта-4. Распределитель конденсата *7* имеет электромагнитный клапан, работающий автоматически по соответствующей программе. Подготовка к работе и использование фторопластовой ректификационной установки такие же, как и стеклянной (см. рис. 167, *в*).

Конструкция такой колонки и ее тарелок была предложена Блюмом в 1968 г.

Блюм Григорий Захарович (р. 1921) – русский инженер-технолог, конструктор ряда ректификационных аппаратов для получения особо чистых веществ.

8.5. Молекулярная перегонка

Молекулярную перегонку применяют для разделения и очистки малолетучих и термически нестойких веществ, которые нельзя перегнать обычным способом или использовать сублимацию и перекристаллизацию. К таким веществам принадлежат высокомолекулярные органические соединения (смолы, жиры, масла, пластификаторы). Этот метод незаменим при выделении витаминов из растительных масел и рыбьего жира.

Для молекулярной перегонки требуется высоковакуумная аппаратура (см. разд. 10.8), позволяющая значительно снижать температуру испарения жидкости и увеличивать среднюю длину свободного пробега молекул пара, достигающую, например, при давлении 0,001 торр (≈0,13 Па) в среднем 56 мм. При таком вакууме молекулы, оторвавшиеся от поверхности жидкости, могут двигаться к поверхности холодильника прямолинейно, редко соударяясь.

В отличие от дистилляции молекулярная перегонка проходит не при какой-либо определенной температуре, а в любом интервале температур, лежащем ниже температуры кипения жидкости.

Разделительная способность молекулярной перегонки невелика, так как при ее проведении никогда не устанавливается равновесие между удаляемым паром и испаряющейся жидкостью. Максимальное разделение компонентов жидкости наступает тогда, когда поверхности испаряющейся жидкости и холодильника расположены возможно ближе друг к другу.

В приборах для молекулярной перегонки – молекулярно-дистилляционных испарителях, работающих при давлении меньше 0,001 торр (≈0,13 Па) с зазором порядка 0,5 – 2,0 см между поверхностями испарения жикости и конденсации пара, не происходит кипения жидкости.

Для эффективной работы таких приборов необходимо, чтобы вакуумная линия имела достаточно большой диаметр (не менее 20 – 30 мм), а температура поверхности холодильника была бы на 60 – 100 °С ниже температуры поверхности испаряющейся жидкости. Перед введением жидкости в молекулярно-дистилляционный прибор из нее удаляют все растворенные газы. Простейшее устройство типа “охлаждаемый палец” (рис. 169, *а*) состоит из сосуда *3*, в который наливают около 5 мл очищаемой смеси *6*, и пробирки *1* с хладоагентом. Сосуд *3* подключают через кран *2* к вакуумной системе для предварительного удаления растворенных газов и летучих растворителей. После этой операции в пробирку *1* вносят охлаждающую смесь (см. разд. 6.11) и нагревают сосуд *3* в жидкостной бане *5* (см. разд. 6.1). Температуру бани подбирают таким образом, чтобы молекулярная перегонка проходила достаточно быстро при сохранении необходимого перепада температур жидкость – холодильник без кипения и разложения перегоняемой жидкости.

После окончания перегонки сосуд *3* вынимают из бани и охлаждают под вакуумом. Затем трубку с краном *2* отсоединяют от вакуума, впускают в сосуд *3* воздух и вынимают из него пробирку *1*. Твердый конденсат *4* соскабливают или смывают с поверхности пробирки растворителем.

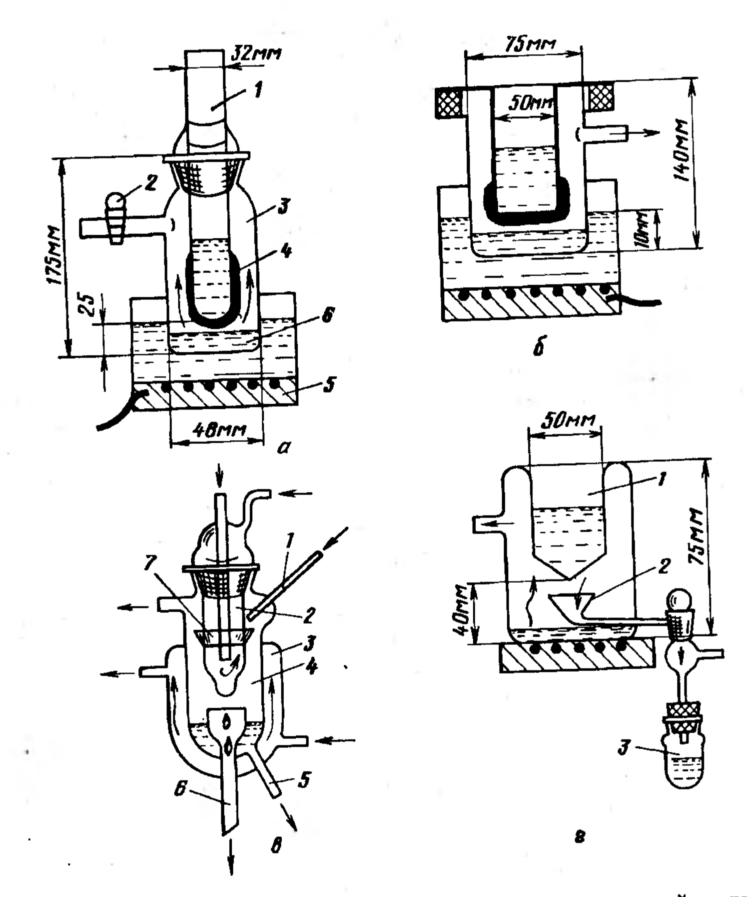
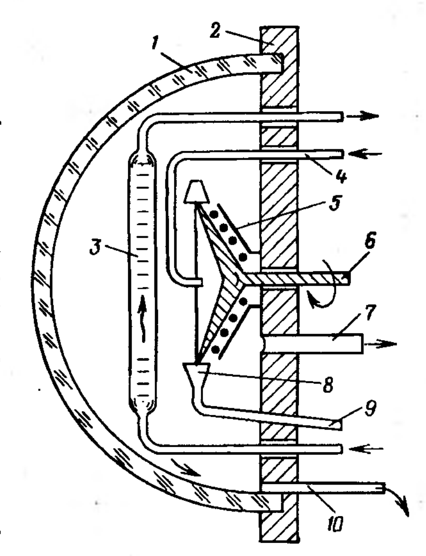


Рис. 169. **Приборы для молекулярной перегонки: "охлаждаемый палец"** (*а*), **охлаждаемый стакан** (*б*), **"палец" с отвесно стекающей пленкой** (*в*) **и прибор** Хикмена – Стенфорда (*г*)

Прибор под названием "охлаждаемый стакан" (рис. 169, *б*) позволяет в один прием перегонять до 25 мл жидкости. В приборе "палец" с отвесно падающей пленкой (рис. 169, *в*) исходную смесь подают понемногу через трубку *1* в воротник *7* пальца *2*. Воротник по окружности пальца имеет узкий зазор, позволяющий растеканию жидкости по наружной поверхности пальца без образования струй. Для этого поверхность пальца делают шероховатой путем травления или наплавления стеклянного порошка. Палец обогревают теплоносителем.

Пребывание пленки на поверхности испарения пальца составляет всего 3 – 4 с, что обеспечивает мягкие температурные условия испарения жидкости. Толщина слоя стекающей пленки

Рис. 170. Схема центробежного молекулярно-испарительного аппарата



колеблется от 0,1 до 0,5 мм. Холодильник *3* располагают коаксиально с камерой испарения *4* и наружной поверхностью пальца. Остаток жидкости отводят через трубку *6*, а дистиллят, полученный с охлаждаемой поверхности, – через трубку *5*. Конструкция подобных приборов позволяет периодически возвращать дистиллят на повторное испарение.

В неразборном приборе Хикмена – Сенфорда (рис. 169, *г*), снабженном приемником *3* для сбора дистиллята, пар жидкости конденсируется на стенках холодильника *1*, и тонкий слой конденсата стекает в воронку *2*.

В современных приборах молекулярной перегонки жидкость испаряется с поверхности быстро вращающихся дисков (рис. 170).

В таких установках жидкость по трубке *4* подают в центр металлического диска *6*, вращающегося со скоростью 5000 об/мин. Диск обогревают снизу электрической спиралью *5*. Образующаяся очень тонкая пленка жидкости движется по поверхности диска и подвергается тепловому воздействию лишь в течение доли секунды. Пар жидкости конденсируется на поверхности холодильника *3*, а дистиллят стекает в приемник по трубке *10*. Остаток жидкости сбрасывается центробежной силой с края диска в желобковый сборник *8* и удаляется через трубку *9*.

Весь прибор герметично закрыт стеклянным колпаком *1*, укрепленным в металлическом основании *2*, и через трубку *7* соединен с вакуумной системой.

Хикмен Карл Юстус (1786 – 1878) – немецкий инженер, конструктор перегонных аппаратов.

8.6. Элементарная техника жидкостной экстракции

В настоящем разделе рассмотрены простейшие приборы для экстракции примесей из жидкой фазы жидкими веществами.

Экстракция – процесс извлечения одного или нескольких веществ из жидких растворов или твердых смесей (см. разд. 9.9)

жидким растворителем, называемым *экстрагентом*. В основе экстракции как метода разделения и очистки веществ лежит различие в растворимости извлекаемых компонентов в двух несмешивающихся жидких фазах или в жидкой и твердой фазах.

Важнейшей величиной, характеризующей экстракционное равновесие двух несмешивающихся жидких фаз, является константа распределения $K_D(B)$* вещества B в равновесных фазах:

$$K_D(B) = a_B(\text{орг})/a_B(H_2O);$$
$$K_D(B) = a_B(\text{орг.}1)/a_B(\text{орг.}2), \qquad (8.3)$$

где $a_B(\text{орг})$, $a_B(H_2O)$, $a_B(\text{орг.}1)$ и $a_B(\text{орг.}2)$ – активности вещества B соответственно в органической и водной фазах, в 1-й и 2-й органических фазах.

Практически используют концентрационные константы распределения вещества B между равновесными несмешивающимися жидкими фазами:

$$K_D(B) = c_B(\text{орг})/c_B(H_2O) \text{ или } K_D(B) = c_B(\text{орг.}1)/c_B(\text{орг.}2), \qquad (8.4)$$

где c_B – концентрация в моль/л.

Значение $K_D(B)$ может быть выражено через единицы любой концентрации (см. разд. 9.1), но в этом случае символ константы помечают символом использованной единицы концентрации, например, массовой доли ω $K_D(I_2) = 86{,}2$ (CCl_4, H_2O, 25 °C, ω_{I_2}).

Простейшим прибором для жидкостной экстракции является делительная воронка (см. рис. 53). В нее заливают жидкое вещество, содержащее извлекаемые примеси, при этом количество жидкости не должно превышать половину объема воронки, затем добавляют экстрагент от 1/5 до 1/3 объема воронки. Воронку встряхивают вручную или на специальной машине (см. рис. 188). После этого, закрепив воронку в штативе, дают полностью разделиться на два прозрачных слоя, которые отделяют друг от друга при помощи крана воронки. Если необходимо, то процесс экстракции повторяют с новой порцией экстрагента. При энергичном взбалтывании может образоваться очень стойкая эмульсия, расслаивание которой требует много времени. Для разрушения таких эмульсий применяют центрифугирование (см. разд. 9.4), небольшой нагрев делительной воронки с ее содержимым в трубчатой печи (см. разд. 6.5), пропускание через эмульсию переменного или постоянного тока.

Легколетучий экстрагент при встряхивании может создать в воронке избыточное давление, иногда вырывающее пробку. В этом случае в процессе встряхивания воронку периодически переворачивают краном вверх и открывают его на 1 – 2 с.

*Подстрочный индекс D – начальная буква английского слова distribution – распределение.

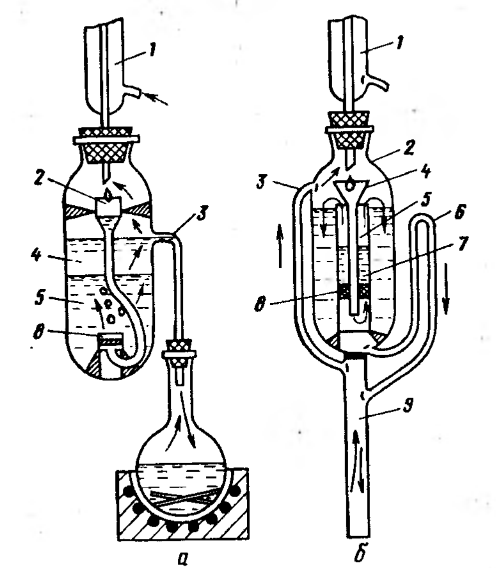


Рис. 171. Экстракторы для легкого растворителя с вставной воронкой (*а*) и с вставным стаканом и сифоном (*б*)

Для непрерывного извлечения примесей или нужного компонента из жидкого раствора применяют приборы, в которых диспергированный экстрагент пропускают через слой жидкой фазы, а затем направляют на регенерацию путем превращения его в пар с последующей конденсацией и возвращением в цикл.

Если плотность экстрагента меньше плотности обрабатываемой жидкости, то его подают под слой этой жидкости. В частности, в приборе с вставной воронкой (рис. 171, *а*) экстрагент из обратного холодильника *1* попадает сначала в воронку *2*, а затем при помощи пористой стеклянной пластинки *6* диспергируется в слое *5* тяжелой очищаемой жидкости, извлекая примеси при своем движении вверх. Капли образуют верхний слой *4* обогащенного примесями экстрагента, который сливается через трубку *3* на регенерацию.

В экстракторе с вставным стаканом *5* (рис. 171, *б*) и сифоном *6* экстрагент после конденсации проходит воронку *4* и попадает на дно стакана, содержащего очищаемую жидкость *7*. Диспергирование экстрагента происходит при помощи стеклянной пористой пластинки *8*. Заполнив верхнюю часть стакана, экстрагент переливается через его край в зазор между стаканом и сосудом *2* и сифонируется в трубку *9* на регенерацию. Пар экстрагента поступает в холодильник *1* через трубку *3*.

Длительность процесса экстракции в приборах первого и второго типов устанавливается экспериментально.

Для очистки больших количеств жидкости применяют экстракторы со склянкой емкостью 2 – 5 л (рис. 172, *а*). В этом приборе экстрагент не диспергируется, а из трубки *3* большими каплями проходит через слой *7* жидкости и собирается над ней в слое *6*. Как только экстрагент закроет отверстие *5* трубки *3*, он

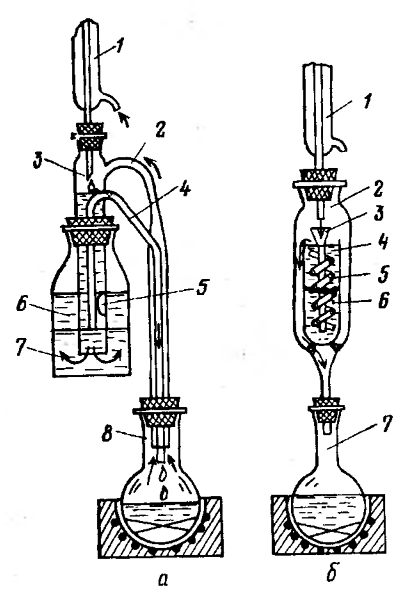


Рис. 172. Экстракторы для легкого растворителя с сифоном (*а*) и со вставным стаканом и спиралью (*б*)

начинает подниматься по ней и по достижении верхнего колена сифона *4* переливаться в колбу *8* для регенерации. Слой *6* экстрагента на короткое время исчезнет, а затем снова начнет расти до очередного слива сифоном. Трубка *2* является паропроводом экстрагента, связывающего колбу *8* с холодильником *1*.

Когда необходимо нагревать обрабатываемую экстрагентом жидкость, применяют прибор с коаксиальными цилиндрами *2* и *4* (рис. 172, *б*).

Вставной стакан *4* содержит стеклянную спираль *5*, поднимаясь по которой, экстрагент извлекает из жидкости *6* те или иные примеси и выливается через край стакана в колбу *7* для регенерации. Пар экстрагента омывает наружную поверхность стакана, подогревает находящуюся в нем жидкость и конденсируется в холодильнике *1*. По окончании операции стакан вынимают, извлекают из него воронку *3* и спираль, выливают содержимое в делительную воронку и сливают слой *6* очищенной жидкости.

При использовании более тяжелого, чем очищаемая жидкость, экстрагента, применяют приборы с распыляющей пористой стеклянной пластинкой и сифоном (рис. 173). В этих экстракторах конденсат проходит пористую стеклянную пластинку *4* и падает в виде мелких капель на поверхность очищаемой жидкости *5* и, извлекая по ходу своего движения примеси, опускается на дно сосуда. Со дна сосуда экстракт *6* через сифон *7* попадает в колбу для регенерации экстрагента.

В приборе с нижним сифоном (рис. 173, *а*) экстракт *6* постепенно накапливается на дне сосуда *3* и, поднявшись до уровня верхнего колена сифона *7*, сбрасывается с его помощью в колбу. Благодаря давлению слоя *5* очищенной жидкости, уровень экстракта в правом колене сифона несколько выше, чем в сосуде *3*.

В экстракторе с боковым сифоном *7* (рис. 173, *б*) сброс экстракта в перегонную колбу по паропроводу *8* также происходит по мере подъема его уровня в сифоне.

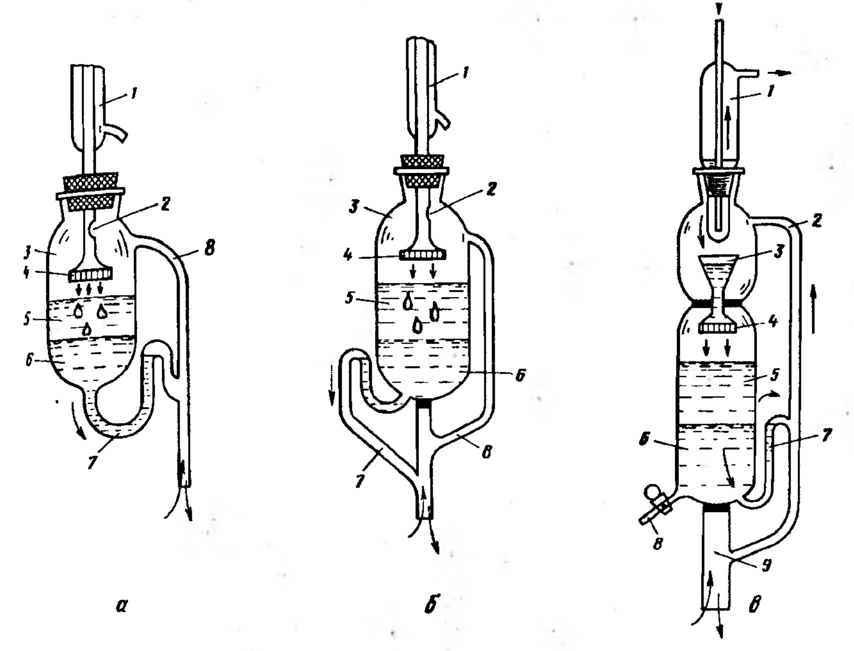


Рис. 173. Экстракторы для тяжелого растворителя с нижним сифоном (*а*), с боковым сифоном (*б*) и с пальчиковым холодильником (*в*):

а, б: *1* – холодильник; *2* – отверстие; *3* – сосуд; *4* – пористая пластинка; *5* – очищаемая жидкость; *6* – экстрагент; *7* – сифон; *8* – паровая трубка;

в: *1* – пальчиковый холодильник; *2* – паровая трубка; *3* – воронка; *4* – пористая пластинка; *5* – очищаемая жидкость; *6* – экстрагент; *7* – сифон; *8, 9* – трубки

Прибор с пальчиковым холодильником *1* (рис. 173, *в*) снабжен пробоотборником *8* и воронкой *3* для направления конденсата на пористую стеклянную пластинку *4*. В первых двух экстракторах пар попадает в холодильник через отверстие *2* в его спускной трубке.

Предлагаемые приборы для жидкостной экстракции применимы только в том случае, если удаляемые из жидкости примеси не обладают заметной летучестью и накапливаются в колбе с кипящим экстрагентом.

Достигнуть хорошего распределения экстрагента в очищаемой жидкости с помощью приведенных выше приборов трудно. Часто мелкие капли экстрагента соединяются в крупные или передвигаются в пристеночном слое.

Более эффективны лабораторные экстракторы колонного типа и типа смеситель – отстойник с электронным управлением, выпускаемые рядом фирм. В этой книге они не рассматриваются.

8.7. Определение температур кипения жидкостей

Температура кипения чистой жидкости – это температура фазового равновесия жидкость ⇄ пар, при котором давление пара жидкости равно внешнему давлению. Из *p–T*-диаграммы (см. рис. 137) следует, что фазовое равновесие характеризуется кривой кипения, начинающейся от тройной точки и заканчивающейся критической точкой *K*. Кривая кипения – кривая давления насыщенного пара жидкости, когда жидкость и пар имеют одну и ту же температуру. Кривая кипения отражает зависимость давления пара от температуры кипения, и наоборот. Аналитически она описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$dp/dT = \Delta H/(T\Delta V), \qquad (8.5)$$

где ΔH – изменение энтальпии при кипении жидкости (кДж/моль); ΔV – изменение объема (в л) при фазовом переходе жидкость – пар.

Кипение – процесс эндотермический ($\Delta H > 0$), сопровождающийся увеличением объема ($\Delta V > 0$). Для чистых индивидуальных жидкостей температура кипения – физическая константа.

Любая кипящая жидкость является перегретой, и термометр, погруженный в нее, показывает температуру кипения под давлением, равным сумме давления на поверхности жидкости и гидравлического давления на той глубине, где находится ртутный резервуар термометра. Истинной температурой кипения жидкости будет температура, при которой термометр смочен тонким слоем стекающего конденсата, находящегося в равновесии со своим паром.

Клапейрон Бенуа Пьер Эмиль (1799 – 1864) – французский физик и инженер, установил зависимость температуры плавления от давления.

Клаузиус Рудольф Юлиус Эмануэль (1822 – 1888) – немецкий физик, один из основателей термодинамики.

Простейшие приборы для определения температуры кипения – это насадка Кальбаума (рис. 174, *а*) и прибор Сиволобова (рис. 174, *б*).

В насадке Кальбаума термометр *1* находится во внутренней трубке корпуса *2* и капельно-жидкая фаза из колбы *4* на него непосредственно попасть не может, он как бы защищен паровой рубашкой. В силу этого на термометре образуется постоянно обновляющаяся тонкая пленка конденсата, находящаяся в состоянии теплового равновесия с окружающим ее паром. Перегонку жидкости с насадкой Кальбаума ведут для определения температуры кипения со скоростью конденсации 1 – 2 капли в секунду.

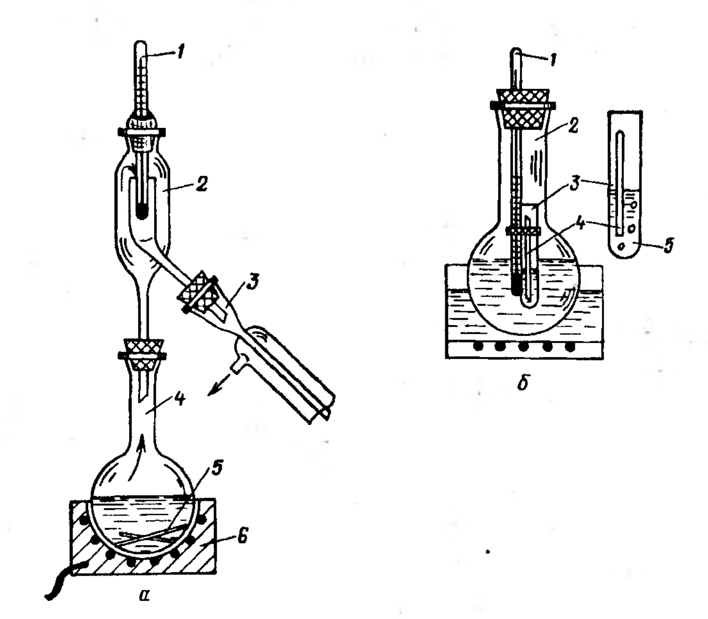


Рис. 174. Устройства для определения температуры кипения жидкости: насадка Кальбаума (*а*) и прибор Сиволобова (*б*):

а: *1* – термометр; *2* – насадка Кальбаума; *3* – холодильник; *4* – колба; *5* – капилляры; *6* – колбонагреватель

Прибор Сиволобова (рис. 174, *б*) состоит из жидкостной бани *2* (колбы с жидкостью), маленькой пробирки *3* с капилляром *4*. В колбу *2* заливают жидкость в соответствии с рекомендациями, данными в разд. 6.1, и погружают в нее пробирку с исследуемой жидкостью *5*. Длина пробирки 50 – 60 мм, внутренний диаметр 3 – 5 мм, высота слоя жидкости 7 – 10 мм. Пробирку закрепляют на термометре *1*. В пробирку помещают запаянный с одного конца капилляр *4* длиной 50 – 60 мм и диаметром не более 1 мм. Открытый конец капилляра погружают в жидкость *5*. Жидкостную баню *2* медленно нагревают в другой жидкостной бане, доводя скорость нагрева вблизи температуры кипения исследуемой жидкости, находящейся в пробирке, до 1 °С/мин. При температуре ниже температуры кипения на 2 – 3 градуса из капилляра начинают выделяться отдельные пузырьки воздуха, число которых очень быстро увеличивается, а затем появляется непрерывная цепочка маленьких пузырьков, насыщенных паром исследуемой жидкости. Этот момент считают температурой кипения жидкости *5*, находящейся в пробирке *3*, и отмечают показания термометра *1*.

Наиболее часто применяют для определения температуры кипения прибор Рупе (рис. 175, *а*), позволяющий получать точ-

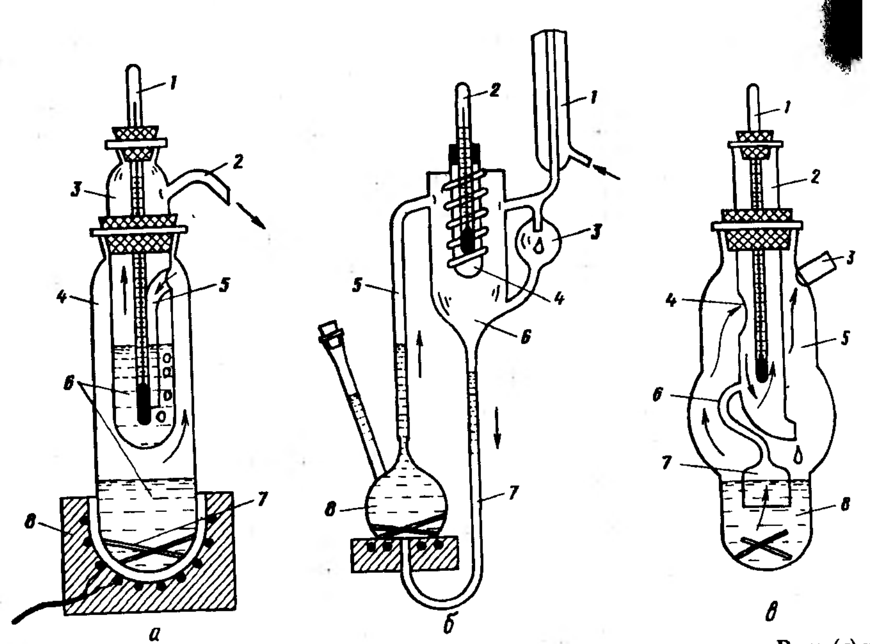


Рис. 175. Приборы для определения температуры кипения жидкости Рупе (*а*) и Свентославского (*б*) и эбулиометр с колоколом (*в*)

ные значения этой константы жидкого вещества. В середине внутреннего сосуда *3* прибора находится отверстие *5* с трубкой, доходящей до ртутного резервуара термометра *1*. Пар кипящей в сосуде *4* жидкости *6* проходит отверстие *5* и пробулькивает через слой 3 – 5 мл той же жидкости *6*, сконденсировавшейся в сосуде *3*. Пройдя слой жидкости *6*, пар через трубку *2* попадает в холодильник (на рисунке не показан) и назад в виде конденсата уже не возвращается.

В начале определения температуры кипения пар конденсируется в сосуде *3*, нагревает находящуюся в нем жидкость до кипения. Постоянная температура устанавливается через 5 - 10 мин. Так как термометр полностью находится в паре исследуемой жидкости, исключается необходимость внесения поправки на выступающий столбик ртути (см. разд. 5.1). Точность определения температуры кипения жидкости при помощи прибора Рупе в условиях равномерного и спокойного кипения составляет ±0,005 °С. Для равномерного кипения жидкости в нее помещают капилляры *7*, а нагрев сосуда *4* осуществляют колбонагревателем *8*.

Рупе Ганс (1866 – 1951) – швейцарский химик-органик, синтезировал многие оптически активные соединения.

С такой же точностью определяют температуру кипения жидкостей на простом эбулиометре Свентославского (рис. 175, *б*). Исследуемая жидкость кипит в небольшом целиком заполненном грушевидном сосуде *8*. Образующийся пар увлекает кипящую жидкость по тонкой трубке *5* (внутренний диаметр около 7 мм) и выбрасывает ее в сосуд частичной конденсации *6* на поверхность кармана *4*, в который помещен термометр *2* или термометр сопротивления (см. разд. 5.4). Карман заполнен силиконовым маслом и имеет снаружи напаянную стеклянную спираль для стекания конденсата без образования разрывов на жидкой пленке. Для равномерного кипения жидкости в сосуд *8* бросают капилляры или припаивают к внутренней поверхности толченое стекло. Конденсат, стекающий из обратного холодильника *1*, проходит через счетчик капель *3* и возвращается по трубке *7* в колбу *8*. Опыты показали, что температура вдоль всей поверхности кармана *4* постоянна и равна температуре кипения жидкости.

Число капель практически пропорционально интенсивности нагревания. Для каждой исследуемой жидкости находят предварительно свою интенсивность нагревания, наблюдая за изменением температуры кипения и числом образующихся капель. Например, для воды число капель может изменяться от 8 до 25 в 1 мин. Если число капель больше 25, то давление внутри эбулиометра поднимается, и измеренная температура кипения будет несколько выше истинного значения. Наблюдения за температурой кипения прекращают, когда результаты последних пяти измерений совпадают в пределах 0,05 – 0,1 °С. Найденная температура кипения индивидуальной жидкости соответствует атмосферному давлению на момент измерения.

Хорошие результаты дает также эбулиометр с колоколом (рис. 175, *в*). В этом приборе кипящая жидкость из углубления *8* через колокол *7* выбрасывается вместе с паром по трубке *6* в сосуд *2* на расположенный в нем термометр *1* и стекает обратно в колбу *5* через нижний отросток сосуда *2*, а пар выходит через отверстие *4* и через трубку *3* попадает в холодильник. Конденсат возвращается в сосуд *5*.

Свентославский Войцех Алоизий (1881 – 1968) – польский физикохимик. Первый эбулиометр сконструировал в 1924 г.

Чтобы привести найденную температуру кипения жидкости к стандартному давлению 101325 Па (760 торр), применяют в случае незначительного (±30 торр) отклонения давления окружающей среды от стандартного (см. ниже) формулу

$$\Delta t = k(760 - p)t, \qquad (8.6)$$

где Δt – поправка, вносимая в найденную температуру кипения для давления p (торр) атмосферы, при котором была измерена температура кипения.

Коэффициент k для большинства жидкостей имеет значение $1{,}2 \cdot 10^{-4}$, но для воды, спиртов и карбоновых кислот его значение несколько меньше и равно $1 \cdot 10^{-4}$. Чтобы не вводить поправки в температуру кипения жидкости, ее определяют в стандартных условиях: p = 101325 Па = 1 атм = 760 торр, поддерживая это давление при помощи маностата (см. разд. 10.6).

8.8. Капиллярные вискозиметры

Вязкость – свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при разных видах деформации. Количественной характеристикой вязкости являются динамическая и кинематическая вязкости.

Динамическая вязкость, или коэффициент вязкости (символ η, Па · с), определяется из уравнения

$$dF = \eta(d\upsilon/dl)dS, \tag{8.7}$$

где dF – сила внутреннего трения, действующая на площадку dS внутреннего слоя жидкости при градиенте скорости $d\upsilon/dl$, c^{-1}.

Внесистемная единица коэффициента вязкости – пуаз (П): 1 П = 0,1 Па · с. Коэффициент вязкости воды при 20 °C довольно точно равен 0,01 П или 1 сП (сантипуазу). Более точное значение $\eta(H_2O)$ при 20 °C равно 0,010019 ± 0,000003 П.

Кинематическая вязкость (символ ν, м²/с) – величина, равная отношению коэффициента вязкости жидкости к ее плотности ρ:

$$\nu = \eta/\rho. \tag{8.8}$$

Единица кинематической вязкости, равная 1 см²/с, получила название стокса (Ст). Величина, обратная коэффициенту вязкости,

$$\varphi = \eta^{-1} \tag{8.9}$$

является *текучестью жидкости.*

Относительная вязкость (символ $\eta_{от}$, безразмерная величина) равна отношению коэффициента вязкости жидкости $\eta_в$ к значению коэффициента вязкости чистого растворителя – эталонной жидкости с известным значением $\eta_э$:

$$\eta_{от} = \eta_в/\eta_э. \tag{8.10}$$

Обычно в качестве эталонной жидкости применяют воду, для которой при 20 °C $\eta_э$ = 1,0019 сП = $1{,}0019 \cdot 10^{-2}$ Па · с. Рекомендуют и другие эталонные жидкости: бензол C_6H_6 ($\eta_э = 6{,}468 \cdot 10^{-4}$ Па · с, 20 °C), этанол C_2H_5OH ($\eta_э = 1{,}09 \cdot 10^{-3}$ Па · с, 25 °C).

Большой диапазон значений динамической вязкости и свойств исследуемых жидкостей обусловили разнообразие методов определения вязкости и конструкций вискозиметров: капиллярные, шариковые, ротационные, ультразвуковые, вибрационные и др., позволяющие измерять значения η до 10^{12} Па · с от нескольких градусов кельвина до 1500 К при давлениях до 1 ГПа.

В этом разделе рассматриваются только наиболее часто употребляемые в обычных лабораториях капиллярные вискозиметры.

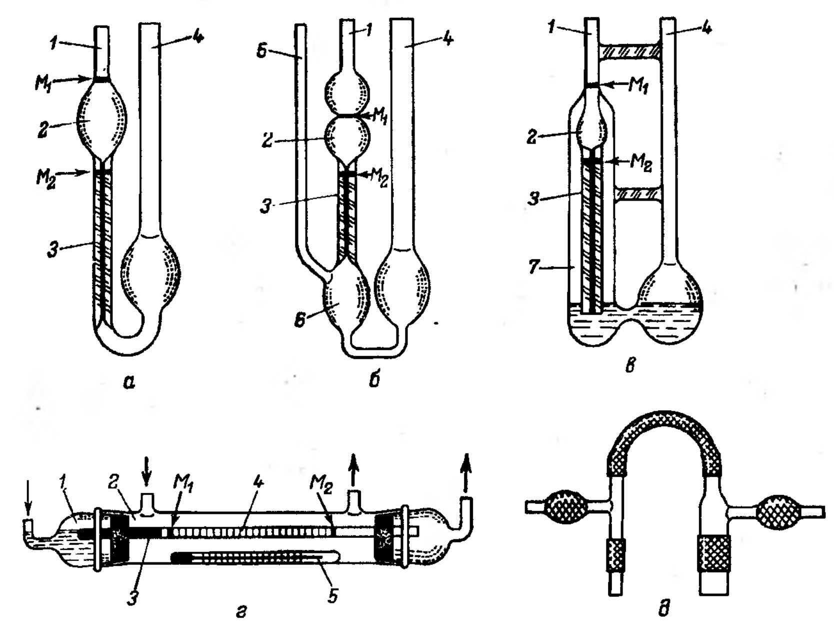


Рис. 176. Вискозиметры Оствальда (*а*), Уббелоде, или ВПЖ-1 (*б*), Мартина (*в*). Микровискозиметр (*г*) и насадка Эппельбея (*д*)

Метод измерения скорости истечения исследуемой жидкости через капилляр при постоянных давлении и температуре является простым и достаточно точным для жидкостей, вязкость которых лежит в интервале от 10^{-3} до 10^3 Па · с.

Наиболее широко используют в лабораториях капиллярный вискозиметр Оствальда (рис. 176, *а*). Чтобы определить вязкость с его помощью, точно измеренный объем эталонной жидкости (2 – 5 мл) пипеткой вносят в колено *4* прибора, который затем помещают в термостат, поддерживающий температуру 20 ± 0,1 °C. Ртутный резервуар контрольного термометра должен находиться при этом на одном уровне с серединой капилляра *3*, а уровень жидкости в вискозиметре не должен быть выше уровня жидкости в термостате.

Значение динамической вязкости жидкости сильно зависит от температуры. Например, вязкость воды при 20 °C изменяется на 2,5% при изменении температуры на 1 °C, а вязкость касторового масла при той же температуре изменяется на 8,5% с изменением ее на 1 °C.

После установления постоянной температуры эталонную жидкость при помощи груши, одетой на левое колено *1*, засасывают через капилляр из колена *4* так, чтобы ее мениск был

несколько выше метки M_1 и расширение *2* было полностью заполнено. После этого грушу снимают и дают возможность жидкости стекать. Время $\tau_э$, необходимое для перемещения мениска эталонной жидкости от метки M_1 до метки M_2, измеряют секундомером с точностью до 0,05 с. Коэффициент вязкости эталонной жидкости $\eta_э$ дается выражением

$$\eta_э = k\rho_э\tau_э, \quad (8.11)$$

где k – постоянная вискозиметра, Па · мл/г; $\rho_э$ – плотность эталонной жидкости (в г/мл) при температуре опыта.

Из этого выражения находят постоянную k вискозиметра. Затем опыт повторяют с тем же точным объемом исследуемой жидкости В:

$$\eta_B = k\rho_B\tau_B. \quad (8.12)$$

После деления первого выражения на второе получаем расчетную формулу

$$\eta_B = \eta_э(\rho_B\tau_B/\rho_э\tau_э). \quad (8.13)$$

Определение постоянной вискозиметра проводят периодически перед каждым измерением коэффициента вязкости. Прежде чем выполнять измерения вискозиметр последовательно промывают бензином или ацетоном, хромовой смесью, чистой водой, этанолом, диэтиловым эфиром, после чего продувают обеспыленным сухим воздухом (см. разд. 2.9). Размеры прибора, длину и диаметр капилляра, эталонную жидкость выбирают так, чтобы значения τ_B и $\tau_э$ лежали в интервале 100 – 200 с.

В основе уравнения (8.13) лежит предположение о постоянстве среднего столба жидкости между метками M_1 и M_2, так как в прибор вводят точный и постоянный объем жидкости при одной и той же температуре жидкости в пипетке и термостатируемом вискозиметре.

Если же температуры жидкости до и после ее введения в прибор различны, то средняя высота столба жидкости уже не будет постоянной, что, естественно, внесет некоторую погрешность в определение вязкости.

Ошибку в измерения может внести и различие в поверхностном натяжении эталонной и исследуемой жидкостей. Пока уровень жидкости понижается в расширении *2* (рис. 176, *а*), имеющем достаточно большой диаметр, чтобы капиллярным явлением можно было пренебречь, существенной погрешности в измерение не вносится. Но когда жидкость опустится в нижнюю конусообразную часть расширения *2*, влияние поверхностного натяжения начнет возрастать и достигнет максимального значения в капилляре до отметки M_2. Для устранения этого влияния Джонс и Визей предложили выше и ниже метки M_2 на 10 мм

сделать диаметр капилляра таким же, как и у метки M_1 (более широким).

Джонс Гарри (1865 – 1916) – американский физикохимик, ученик Оствальда.

Перед измерениями вискозиметр следует тщательно установить в вертикальном положении (по отвесу), чтобы гидростатическое давление при истечении жидкости через капилляр было одним и тем же как при калибровке, так и при измерении вязкости исследуемой жидкости.

Когда капилляр имеет внутренний диаметр порядка 0,1 – 0,2 мм, то при точности измерений около 0,1% необходимо следить, чтобы в жидкость и вискозиметр не попала пыль, мельчайшие капли другой жидкости, не смешивающейся с исследуемой, или пузырьки газа. В противном случае эти инородные включения фактически уменьшат диаметр капилляра и вызывут большие погрешности в определении вязкости. Надо заметить, что инородные включения могут иметь размер, ненаблюдаемый визуально.

Поэтому весь вискозиметр и особенно капилляр перед работой подвергают, как было сказано выше, тщательной очистке от поверхностных загрязнений. Также должна быть очищена от взвешенных и коллоидных частиц эталонная и исследуемая жидкости (перегонкой, фильтрованием через стеклянный пористый фильтр, см. разд. 1.5).

Наилучшим способом обнаружить погрешность, появившуюся от загрязнений капилляра, является повторение измерения вязкости жидкости при помощи других вискозиметров того же типа.

Для предотвращения попадания в вискозиметр посторонних частиц из воздуха применяют приставку Эппельбея (рис. 176, *д*), надеваемую на трубки *1* и *4* вискозиметров. В шариках приставки располагают плотные тампоны из полимерной ваты.

При засасывании жидкости через капилляр разиновой грушей на резиновую трубку приставки надевают зажим Гофмана, который открывают во время измерения времени истечения жидкости.

С помощью вискозиметра марки ВПЖ-1 отечественного производства (рис. 176, *б*) определяют кинематическую вязкость следующим образом. В колено *4* вводят такое количество жидкости, чтобы мениск ее в колене *1* чуть не доходил до нижнего отверстия капилляра *3*. Затем вискозиметр опускают в термостат и выдерживают 10 – 15 мин при 20 ± 0,1 °С. После этого, не вынимая его из термостата, закрыв пальцем отросток *5* при помощи груши, надетой на колено *1*, засасывают жидкость выше отметки M_1, следя за тем, чтобы в резервуаре *6* не образовалось

разрыва жидкости. Прекратив засасывание и отняв палец от трубки *5*, дают жидкости стекать в расширение *6* и наблюдают за понижением ее мениска. Как только он коснется метки M_1, включают секундомер, который останавливают в момент прикосновения мениска к метке M_2.

Записав время истечения жидкости, повторяют эксперимент не менее 4 – 5 раз. Затем вискозиметр моют, сушат и вновь заполняют, но уже эталонной жидкостью и проводят не менее 4 – 5 измерений.

Если результаты двух последних измерений совпадают в пределах 0,3%, то находят среднее арифметическое время истечения и вычисляют постоянную вискозиметра (в сСт/с):

$$k = \nu_э/\tau_э. \tag{8.14}$$

Параметры вискозиметров марок **ВПЖ-1** и **ВПЖ-2** (ГОСТ 10028–67) приведены в табл. 30.

Значение кинематической вязкости (в **сСт**) вычисляют из соотношения

$$\nu = k\tau g/980{,}7, \tag{8.15}$$

где τ – время истечения, с; g – ускорение силы тяжести в месте измерения вязкости, см/с^2.

Допускают, что $g/980{,}7 \approx 1$, если погрешность ±0,02% не имеет значения.

При использовании пипеточного вискозиметра Мартина (1925 г.) избыток исследуемой или эталонной жидкости вводят в трубку *4* (рис. 176, *в*), после чего прибору придают наклонное положение и через капилляр *3* засасывают в расширение *2* жидкость до уровня немного более высокого, чем метка M_1. Когда восстанавливают вертикальное положение вискозиметра, жидкость в трубке *7* должна закрывать только нижний конец капилляра. Емкость расширения *2* составляет 3 – 6 мл, капилляр имеет длину 100 – 200 мм, а внутренний диаметр – 0,1–0,3 мм. Перед измерением вискозиметр с закрытой трубкой *1* погружают в термостат и по достижении равенства температур термостатной и исследуемой жидкостей (10 – 20 мин) открывают трубку *1*.

Считают, что погрешности, связанные с различными значениями поверхностного натяжения исследуемой и калибровочной жидкостей и неполным их вытеканием, являются незначительными. Допускают, что толщина жидкой пленки, остающейся на стенках вискозиметра, приблизительно постоянна для различных жидкостей.

Мартин Арчер Джон Портер (р. 1910) – английский биохимик и физикохимик, лауреат Нобелевской премии.

Таблица 30. **Параметры вискозиметров ВПЖ-1, ВПЖ-2**

Внутренний диаметр капилляра, мм	Значение постоянной *k*, сСт/с	Вместимость резервуара *2* (рис. 176, *б*, *в*), мл
0,34 ± 0,02	$3 \cdot 10^{-3}$	1,5 ± 0,2
0,54 ± 0,02	0,01	3,0 ± 0,3

Если надо определить вязкость небольшого объема жидкости, то применяют микровискозиметр (рис. 176, *г*). Прибор состоит из капилляра *4* с нанесенной на него шкалой, помещенного в термостатируемую рубашку *2* с термометром *5*. Концы капилляра сообщаются с сосудами *1* вместимостью около 1 мл. Левый сосуд *1* содержит исследуемую жидкость *3*, которую под строго контролируемым давлением (водяной манометр, см. разд. 10.4) вводят в капилляр до метки M_1. Затем создают небольшое давление и пускают секундомер, отмечая время, в течение которого столбик жидкости пройдет путь от метки M_1 до метки M_2. Аналогичную операцию проводят и с эталонной жидкостью при точно таком же внешнем давлении. Значение коэффициента вязкости вычисляют, как и при работе с вискозиметром Оствальда.

8.9. Хранение жидкостей

При хранении жидкостей необходимо прежде всего создать такие условия, при которых они сохранят неизменным свой состав. Единого рецепта сохранности состояния жидкости нет и быть не может. Самой сложной проблемой предотвращения загрязнения жидкостей при их хранении является правильный выбор материала и конструкции сосуда, в котором они будут находиться в течение того или иного времени (см. разд. 1.3 и 1.8).

В большинстве случаев, когда это касается органических растворителей марки "чистый", достаточно использовать для хранения стеклянную посуду с пришлифованной стеклянной или полимерной пробкой.

Хранить жидкости, имеющие марки чистоты "чда", "хч" и "ОСЧ", необходимо в сосудах из строго определенных материалов. Идеальным материалом для сосудов, предназначенных для хранения особо чистых жидкостей, остается пока фторопласт-4 (см. разд. 1.3).

Летучие органические растворители всех марок, кислоты (кроме HF) марок "чда" и "хч" следует хранить в стеклянных сосудах с притертыми пробкой и колпачком (рис. 177, *а*). Ис-

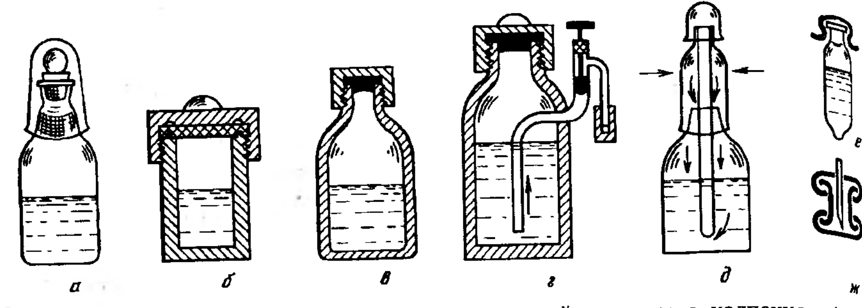


Рис. 177. Сосуды для хранения чистых жидкостей: склянка с колпачком (*а*), фторопластовый (*б*), полиэтиленовый (*в*), с сифоном (*г*), капельный дозатор (*д*). Ампула (*е*). Защитный колпачок (*ж*)

ключение представляют жидкости, подвергающиеся на воздухе гидролизу с образованием твердых продуктов, вызывающих заедание шлифов. Для таких жидкостей стеклянные пробки и колпачки заменяют на фторопластовые или полиэтиленовые.

Особо чистые жидкости хранят в сосудах из фторопласта-4 (рис. 177, *б*), имеющих цилиндрическую форму и верхнюю наружную резьбу для навинчивающейся крышки. Для большей герметизации под крышку помещают фторопластовую прокладку, а на горле сосуда делают небольшой круговой выступ, входящий в углубление прокладки и навинчивающейся фторопластовой пробки (о других уплотнениях сосудов см. разд. 1.6).

Многие жидкости можно хранить в склянках из полиэтилена или полипропилена (рис. 177, *в*).

Летучие жидкости, создающие в сосуде избыточное давление, хранят в склянках с сифоном (рис. 177, *г*). Такие сосуды удобны для работ как с малыми, так и с большими количествами жидкости.

Если в процессе работы жидкость нужно дозировать каплями, то используют сосуды из полиэтилена (рис. 177, *д*). Для дозирования снимают верхний защитный колпачок, наклоняют сосуд и нажимают на его среднюю часть пальцами (показано стрелками). Возникающее избыточное давление внутри сосуда выдавливает из него нужное количество жидкости. Когда необходимо сохранить особую чистоту жидкости во время ее переливания, следует исключить ее контакт с воздухом. Особенно это касается безводных органических растворителей, легко поглощающих влагу из воздуха. Переливание таких растворителей производят в сухих камерах (см. рис. 130). Одновременно с влагой особо чистые жидкости могут поглощать примеси CO_2, SO_2, H_2S, NH_3 и HCl, присутствующие в воздухе почти любой лаборатории. Хорошая защита от этих примесей – работа в сухих камерах с ламинарным потоком очищенного и обеспыленного (см. фильтры Петрянова, разд. 1.5) воздуха.

При выполнении операций с небольшими количествами жидкостей, чувствительными к влаге воздуха, прибегают к использованию стеклянных и полимерных ампул различной конструкции (рис. 177, *е*) с краем для насаживания резиновых или полимерных колпачков, легко прокалываемых иглой шприца.

Игла длиной 5 – 10 см должна быть изготовлена из нержавеющей стали и других твердых материалов, не подвергающихся коррозии в извлекаемой жидкости. Шприц для этих целей выполняют из найлона или фторопласта-4. Небольшие углубления на дне ампул позволяют более полно удалять жидкость.

Конец иглы шприца помещают в защитный колпачок из полиэтилена (рис. 177, *ж*) путем прокалывания. Когда прокалывают крышку ампулы, колпачок с иглы не снимают, а приставляют к крышке и прокалывают вдвигаемой иглой нижнюю часть колпачка и крышку ампулы.

Неоднократно (до 15 – 25 раз) прокалываемые крышки хорошо держат небольшой вакуум, а при наличии в ампуле избыточного давления действуют как предохранительный клапан (см. также рис. 160).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Лабораторная техника органической химии/Под. ред. Б.Кейла. М.: Мир, 1966.

Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.

Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации. М.: Издатинлит, 1960.

Степин Б.Д., Горштейн И.Г. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. М.: Химия, 1969.

Виноградов Г.Г. и др. Методы фасовки высокочистых жидкостей. М.: НИИТЭХИМ, 1985.

Правдин П.В. Лабораторные приборы и оборудование из стекла. М.: Химия, 1978.

Степин Б.Д. Применение Международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990.

Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965.

Глава 9

ТЕХНИКА РАБОТ СО СМЕСЯМИ ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ И ИХ РАСТВОРАМИ

Приборы, применяемые для работ со смесями твердых и жидких веществ весьма разнообразны. Это и сосуды для перемешивания суспензий, изотермические, изогидрические, химические кристаллизаторы, установки для выпаривания растворов, разделения фаз методами фильтрования. В главе рассмотрены также

особенности приборов по непрерывной кристаллизации веществ из расплавов и выращиванию монокристаллов из расплавов и растворов, экстракционному разделению смесей твердых фаз.

Кристаллизация остается до сих пор искусством, основанным скорее на богатом опыте в этой области, чем на научных данных. Это искусство заключается не столько в выделении самих кристаллов, сколько в регулировании их роста для получения продукта нужного качества или формы и размера монокристаллов.

В главе не приведены теории протекающих в приборах процессов и методики расчета параметров их работы, на то есть специальные монографии, нет описания и вспомогательного оборудования (насосы, контрольно-измерительная техника, приспособления для нагрева и охлаждения и т. п.). Экспериментатор может подобрать все это сам, используя остальные главы книги.

9.1. Растворение. Определение растворимости веществ

Раствором называют однофазную систему переменного состава, содержащую два или более компонентов. Вещество, присутствующее в растворе в большем количестве, обычно называют *растворителем,* а другие вещества – *растворенными веществами.* Если одно из веществ раствора является жидкостью, а другие - твердыми или газообразными, то растворителем принято называть жидкую фазу даже тогда, когда остальные вещества присутствуют в растворе в большем количестве.

Растворителем также считают то вещество, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора.

Состояние раствора определяется тремя основными параметрами: температурой, давлением и концентрацией растворенных веществ.

При растворении твердого, жидкого или газообразного вещества в выбранном растворителе при *p, T* = const концентрация раствора увеличивается не беспредельно. Рано или поздно вещество, если оно не обладает неограниченной растворимостью, перестает растворяться, достигается определенная его концентрация, которая даже при самом длительном контакте растворяемого вещества и растворителя в условиях интенсивного перемешивания уже более не изменяется, остается постоянной. Это признак наступления фазового равновесия:

$$В_к \rightleftarrows В_р,$$

где $В_к$ – растворяемое кристаллическое вещество; $В_р$ – раствор.

Предельно возможная концентрация растворенного вещества, отвечающая фазовому равновесию, носит название *растворимости* этого вещества в данном растворителе при данных температуре и давлении. Раствор, находящийся в фазовом равновесии с растворенным веществом, называют *насыщенным.* Насыщенный раствор может существовать только в контакте (через поверхность раздела фаз) с растворенным веществом. *Насыщенные растворы могут быть как концентрированными, так и разбавленными* в зависимости от значения растворимости веществ. Например, насыщенный раствор $AgNO_3$ содержит при 20 °С 216 г соли в 100 г воды, а насыщенный раствор AgBr при той же температуре всего $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ г в том же количестве воды.

Вещества любого агрегатного состояния могут образовывать в определенных условиях *пересыщенные растворы,* т. е. такие, в которых содержание растворенного вещества больше, чем в насыщенных растворах тех же веществ при одинаковых значениях температуры и давления. Такие растворы крайне неустойчивы и при контакте с растворенным веществом переходят в насыщенные, выделяя избыток растворенного вещества.

Наконец, существуют *ненасыщенные растворы* – растворы, в которых при данных температуре и давлении возможно дальнейшее растворение уже содержащегося в нем вещества. Такие растворы всегда представляют собой однофазную систему.

Техника растворения кристаллических веществ в жидкостях в большинстве случаев не является сложной. Растворение проводят после измельчения вещества (см. разд. 7.1), так как скорость растворения кристаллов зависит от их размера. Чем крупнее кристаллы, тем медленнее идет их растворение при данной температуре.

Вследствие низкой сжимаемости жидкостей растворимость веществ практически не зависит от давления. Повышение температуры может как увеличить растворимость вещества, так и понизить ее. Известны вещества, растворимость которых практически от температуры не зависит. Растворение большинства солей и неэлектролитов – процесс эндотермический, сопровождающийся охлаждением образуемого раствора. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье повышение температуры увеличивает растворимость таких веществ.

Растворение веществ проводят обычно в химических стаканах при перемешивании смеси твердой и жидкой фаз стеклянной палочкой с надетым на ее конец кусочком резинового или полиэтиленового шланга. Лучше этот процесс осуществлять в колбах Эрленмейера (см. рис. 21), в которых ручное перемешивание содержимого не вызовет разбрызгивания жидкости.

Когда растворение вещества протекает медленно, смесь нагревают и применяют механическое перемешивание (рис. 178, *а, б*).

Если растворение ведут при нагревании, то порошок вещества вводят в жидкость порциями. Появление на дне нагреваемого сосуда слоя нерастворившегося вещества может вызвать местный перегрев сосуда и его разрушение.

Растворение вещества при кипении органического растворителя проводят в трехгорлой колбе *4* (рис. 178, *б*), снабженной мешалкой лучше со складными лопастями (см. рис. 184, *а*). Де-

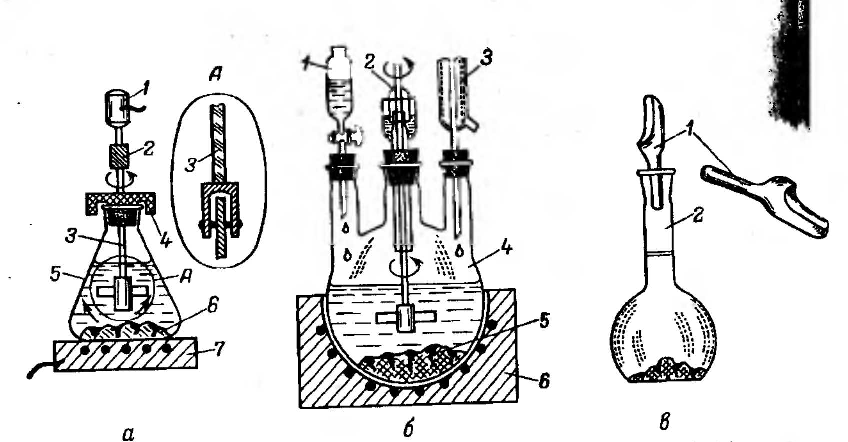


Рис. 178. Сосуды для растворения твердых веществ с мешалкой (*а*) и с кипящим органическим растворителем (*б*). Мерная колба с ковшеобразной воронкой (*в*):

а: *1* – электродвигатель; *2* – резиновая трубка; *3* – стеклянная мешалка; *4* – фторопластовая пробка; *5* – колба; *6* – растворяемое вещество; *7* – электроплитка;

б: *1* – делительная воронка; *2* – мешалка; *3* – холодильник; *4* – колба; *5* – растворяемое вещество; *6* – колбонагреватель

лительная воронка *1* служит для добавления при необходимости органического растворителя, а обратный холодильник *3* возвращает испаряющийся растворитель обратно в колбу.

Растворы заданной концентрации готовят с применением мерных колб *2* (см. рис. 75), в которые вводят порошкообразную навеску растворяемого вещества с помощью ковшеобразных воронок *1* (рис. 178, *в*). Применять для этой цели часовые стекла или кальку (пергамент) не рекомендуют из-за возможной потери части взвешенного вещества. Навеску вещества можно пересыпать и из бюкса (см. рис. 57) небольшими порциями через сухую и чистую воронку с короткой и широкой трубкой (см. рис. 197, *б*), слегка постукивая пальцем по воронке, чтобы ее трубка не забивалась веществом. Затем при помощи промывалки (см. рис. 31) чистым растворителем смывают остатки вещества из бюкса над воронкой, после чего промывают несколько раз и воронку. Аналогичные операции проводят и с ковшеобразной воронкой, в которой непосредственно взвешивают растворяемое вещество. Последующие операции с мерной колбой рассмотрены в разд. 4.2.

Если есть опасения, что растворитель будет взаимодействовать со стеклом (см. разд. 1.1), то рекомендуется использовать мерную посуду, изготовленную из прозрачного полипропилена (см. разд. 1.3) или других прозрачных полимерных материалов.

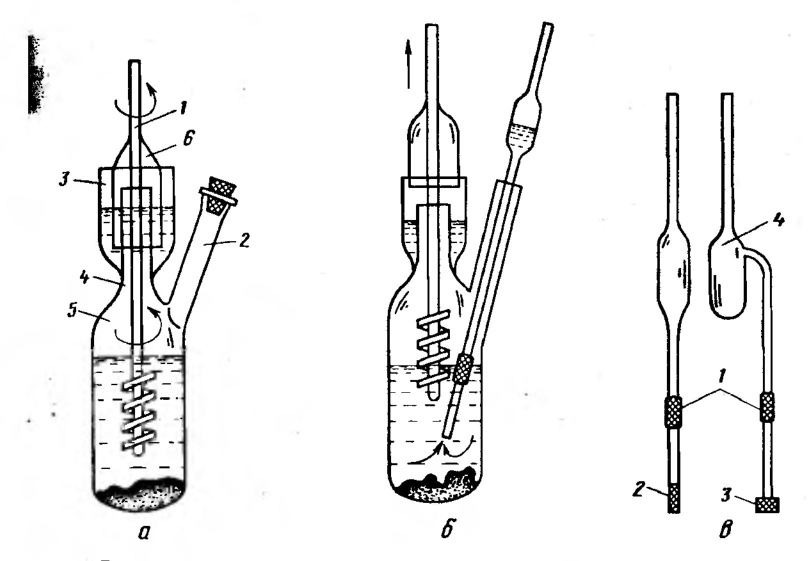


Рис. 179. Сосуд для определения растворимости твердых веществ (*а*). Отбор пробы (*б*). Пипетки для отбора пробы (*в*)

Определение растворимости твердого вещества проводят в специальных сосудах с мешалками. Предварительно исследуемую твердую фазу истирают в возможно более тонкий порошок (см. разд. 7.1) и переносят в стеклянный сосуд *5* (рис. 179, *а*) через горло *4* при помощи воронки или через отросток *2*. Затем в сосуд наливают растворитель на 2/3 объема, вставляют мешалку *1* с колоколом *6*, заливают в карман *3* затворную жидкость, не взаимодействующую с растворителем и не растворяющую его пары, и помещают сосуд с мешалкой в термостат (см. разд. 5.10) с необходимой постоянной температурой, допустимые колебания которой не должны превышать ±0,05 °С. Присоединяют стеклянную ось мешалки при помощи резиновой трубки к оси электродвигателя с регулируемым числом оборотов. Резиновая трубка должна быть достаточно толстой, чтобы не перекручиваться во время работы мешалки, а оси мешалки и двигателя сдвигают почти вплотную. Контрольный термометр располагают в термостате рядом с сосудом, который опускают в термостатную жидкость настолько, чтобы уровень жидкости в сосуде находился под уровнем жидкости в термостате. Закончив эти операции, включают электродвигатель и регулируют число оборотов мешалки. Скорость ее вращения устанавливают такой, чтобы жидкость в сосуде не разбрызгивалась, большая часть твердой фазы находилась во взвешенном состоянии, а колокол *6* мешалки при вращении не касался стенок кармана *3* и горла *4*.

Контроль за установлением равновесия осуществляют, периодически отбирая пробу раствора (рис. 179, *б*) и определяя концентрацию растворяющегося вещества. Пробы отбирают либо объемными, либо весовыми пипетками с фильтром *2* (рис. 179, *в*) на конце. Фильтром может служить стеклянная пористая пластинка *3*, приваренная к трубке, тампон из полимерных волокон (см. разд. 1.3), ваты или фильтровальной бумаги, устойчивых в среде отбираемой жидкости. Концы пипеток с фильтром съемные, присоединяемые к концу пипетки при помощи резиновой трубки *1*. После извлечения пипетки из сосуда конец с фильтром снимают, а жидкую пробу выливают в бюкс для анализа. Суспензию отбирают из сосуда пипеткой без съемного конца.

Если температура сосуда, находящегося в термостате, выше комнатной и растворимость вещества резко уменьшается с понижением температуры, то при взятии пробы раствора пипетку предварительно нагревают до температуры на 10 – 20 °С выше температуры жидкости в термостате. Этим в некоторой степени обеспечивается неизменность состояния насыщенного раствора. Пипетки нагревают в сушильном шкафу (см. разд. 6.10).

Если наблюдения показывают, что вещество хорошо растворяется во взятом растворителе, то равновесие достигается довольно быстро и число проб, отбираемых через 2 – 3 ч, не превышает трех-четырех. Фазовое равновесие малорастворимых веществ устанавливается значительно дольше, в течение нескольких суток, недель и даже месяцев. В этом случае пробы отбирают через 5 – 10 ч и число их значительно. Равновесие считают достигнутым, если анализ последних двух-трех проб совпадает в пределах погрешности опыта.

Для более быстрого установления равновесия сосуд с веществом и растворителем сначала нагревают при перемешивании до температуры на 15 – 20 °С выше температуры, при которой намечают определить растворимость вещества, и затем сосуд погружают в термостат, настроенный на температуру изучаемого фазового равновесия. При этом часть растворившегося вещества выделяется, что способствует ускорению достижения равновесия между твердой фазой и раствором. Аналогичные определения растворимости проводят и при других температурах, если необходимо изучить растворимость вещества в широком температурном интервале.

Известны и другие способы перемешивания фаз и иные конструкции сосудов для определения растворимости твердых веществ. Многие исследователи предпочитают применять сосуды с электромагнитными мешалками (рис.180, *а*), которые представляют собой стеклянный стержень, имеющий вверху капсулу с

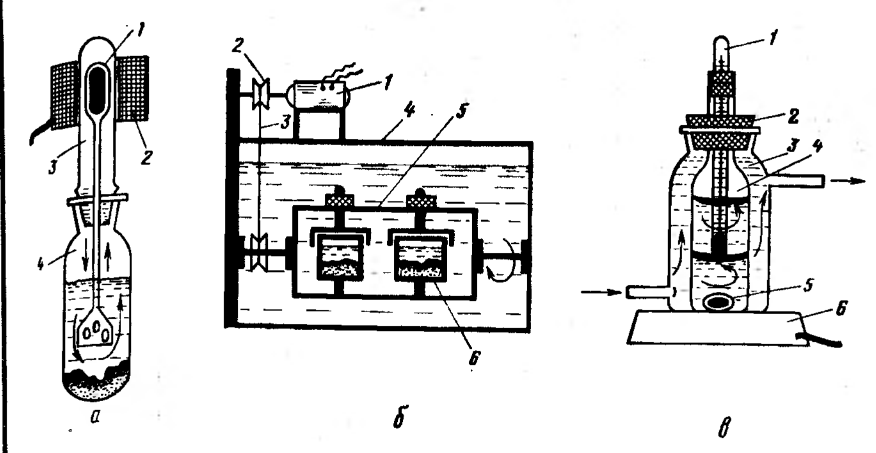


Рис. 180. **Сосуды для определения растворимости твердых веществ с электромагнитной мешалкой (*а*), во вращающейся раме (*б*) и с термостатирующей рубашкой (*в*)**

железным сердечником *1*, а внизу – колокол с отверстиями. Такая мешалка работает как вибрационная поршневая. Она перемешивает содержимое сосуда прямолинейным движением колокола вверх и вниз при помощи соленоида *2*. Частоту колебаний подбирают экспериментально, она зависит от плотности жидкой и твердой фаз. Достоинство сосуда *4* – отсутствие жидкостного затвора и полная герметичность. Пробы из такого сосуда отбирают после удаления головки *3* вместе с соленоидом *2*, крепящимся отдельно от сосуда.

Содержимое сосуда можно перемешивать без мешалок, применяя прибор с опрокидывающимися герметичными сосудами (рис. 180, *б*). В этом приборе достигается лучший контакт между фазами, но отбор проб более сложен. Надо останавливать двигатель *1*, со шкивами *2* и приводным ремнем *3* вынимать сосуд *6* из рамы *5* термостата *4* (нагреватель и термометры не показаны), отвинчивать крышку сосуда вне термостата и нарушать тем самым установившееся тепловое равновесие между термостатной жидкостью и содержимым сосуда. Сосуды готовят из фторопласта-4, обладающего малой теплопроводностью (см. разд. 1.3). Равновесие между фазами в таких сосудах устанавливается более длительное время, чем в стеклянных сосудах.

Самым простым прибором для *определения взаимной растворимости несмешивающихся жидкостей* является стеклянный сосуд *4* (рис. 180, *в*) с магнитной мешалкой *5 – 6*, окруженный стеклянной рубашкой *3* с проточным теплоносителем и закрытый пробкой *2* с термометром *1*. В сосуд *4* заливают смесь двух

жидкостей и перемешивают до образования мутного раствора (взвесь мельчайших капелек одной жидкости в другой). Затем смесь, не останавливая мешалки, постепенно нагревают, пропуская через рубашку *3* теплоноситель с высокой температурой, и следят за изменением мутности. При достижении равновесия во взаимной растворимости жидкостей смесь становится прозрачной. В этот момент и фиксируют температуру. После этого через рубашку *3* пропускают теплоноситель с низкой температурой для охлаждения раствора двух жидкостей и в момент появления мутности опять фиксируют температуру раствора. Разница в определении первой и второй температур не должна превышать 0,1 °С. Найденная температура является температурой равновесия взаимной растворимости двух жидкостей данного состава. В областях, близких к чистым жидкостям, растворимость определяют криоскопическим методом (см. разд. 9.10).

Вместо визуального наблюдения за изменением степени прозрачности раствора применяют датчики в виде фотоэлементов и фотоэлектронных умножителей.

Известен еще один метод определения растворимости твердых и жидких веществ, называемый методом Алексеева или методом постоянного состава.

Алексеев Владимир Федорович (1852 – 1919) – русский физикохимик. Свой способ разработал в 1886 г.

Метод основан на определении температуры, при которой из раствора строго определенного состава выделяются первые кристаллы или исчезают последние кристаллы. В первом случае приходится сталкиваться с явлением переохлаждения раствора, вносящим некоторую погрешность в значение измеренной температуры.

Работу проводят следующим образом. В ампулу *3* с толщиной стенок не менее 2 мм вводят порошкообразное вещество и наливают строго определенное количество растворителя. Затем ампулу запаивают, взбалтывают, нагревают до полного растворения порошка и быстро охлаждают. Твердое вещество при этом выделяется в виде мельчайших кристаллов, равномерно распределенных в объеме растворителя. После этого ампулу *3* помещают в сосуд *2* (рис. 181) с термометром *1* для медленного нагревания со скоростью 0,5 °С/мин. Для этого через перфорированное дно *5* сосуда пропускают жидкость с постепенно возрастающей температурой из отдельного термостата. Сосуд типа *б* нагревают с помощью токопроводящей пленки *4*, для этого в него наливают силиконовое масло, превращая его тем самым в жидкостную баню, температуру в которой постепенно повышают, следя за показаниями термометра *1* и изменяя постепенно напряжение, подаваемое на токопроводящую пленку.

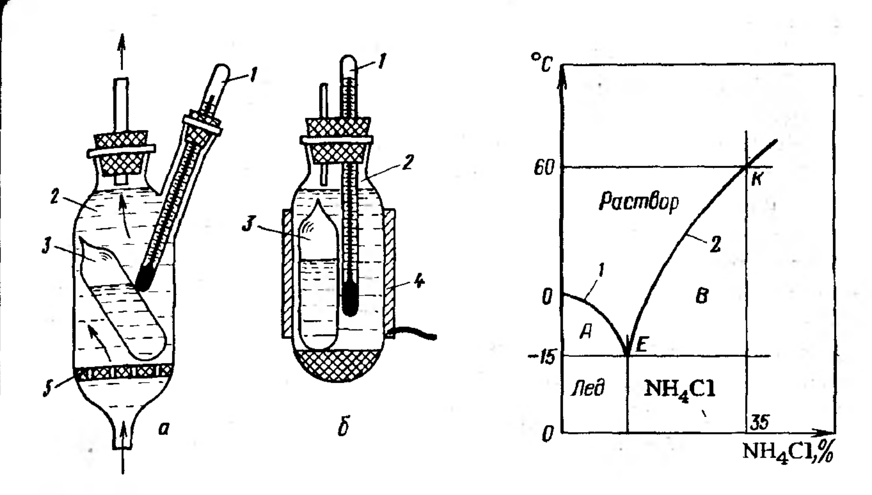


Рис. 181. Приборы для определения растворимости веществ по методу Алексеева с проточной нагретой жидкостью (*а*) и токопроводящей пленкой (*б*)

Рис. 182. Диаграмма растворимости

Замечают температуру, при которой исчезают последние кристаллы в растворе, находящемся в ампуле *3*. Это и будет температура образования насыщенного раствора или растворимость взятого вещества.

Объем ампулы, заполненной паром растворителя, должен быть возможно меньшим, так как испарение растворителя увеличивает измеряемое значение растворимости вещества. Если использовать оптическое устройство для наблюдения за исчезновением микрокристаллов, то можно определить растворимость 1 мг вещества.

Получив для разных температур данные о растворимости вещества, строят политерму растворимости в координатах концентрация насыщенного раствора – температура как часть диаграммы растворимости системы вещество – растворитель. Давление принимают постоянным, равным 101325 Па = 1 атм.

В качестве примера на рис. 182 изображена *диаграмма растворимости* для системы NH_4Cl–H_2O, построенная по данным, полученным с применением описанных выше методов определения растворимости вещества в воде.

Кривая *1* на диаграмме – это кривая растворимости льда в воде, отвечающая фазовому равновесию лед ⇄ раствор. Кривая *2* – кривая растворимости хлорида аммония в воде, отвечающая фазовому равновесию соль ⇄ раствор. Область *А* на диаграмме – область кристаллизации льда. В ней находятся две фазы: лед и раствор. Область *В* – область кристаллизации NH_4Cl. В ней также сосуществуют две фазы: кристаллы соли и раствор.

Кривая *2* устанавливает растворимость NH_4Cl от −15 до +100 °С в воде. В частности, при 60 °С растворимость NH_4Cl в воде составляет 35% (точка *К*).

В точке *Е*, называемой *эвтонической,* в фазовом равновесии находятся три фазы: раствор, лед и кристаллы NH_4Cl. Выше кривых *1* и *2* существует только одна фаза – ненасыщенный раствор. При температуре ниже температуры эвтонической точки *Е* жидкая фаза исчезает и будет существовать только твердая фаза, состоящая из льда и хлорида аммония.

9.2. Перемешивание

Перемешивание реакционной смеси улучшает контакт между фазами, повышает скорость реакции, особенно в тех случаях, когда скорость растворения одной из фаз в жидкой реакционной среде меньше скорости самой реакции. Сильное перемешивание необходимо при быстром нагревании или охлаждении реакционной смеси для устранения местных зон перегрева или переохлаждения. В жидкостных термостатах и криостатах (см. разд. 5.10 и 5.11) перемешивание способствует выравниванию температур в объеме жидкости.

Эффективность перемешивания в значительной мере зависит от конструкции мешалок. В лабораториях чаще применяют стеклянные мешалки, хотя используют для изготовления мешалок и полимерные материалы, прежде всего фторопласт-4 и полипропилен (см. разд. 1.3). Выбор той или иной конструкции мешалки следует проводить только опытным путем, так как до сих пор нет надежных расчетных методов определения эффективности перемешивания.

Механические мешалки разделяют по устройству на палочковые, центробежные, лопастные, якорные, пропеллерные, винтовые и вибрационные.

Палочковые мешалки (рис. 183, *а*) готовят из стеклянных палочек диаметром 3 – 6 мм, выбирая их форму в зависимости от диаметра сосуда, его высоты и вязкости перемешиваемой среды, плотности взвешенной твердой фазы. Эти виды мешалок применяют, когда нет более эффективных мешалок.

Центробежные мешалки (рис. 183, *б*), предложенные Виттом, представляют собой стеклянный полый сосуд грушевидной формы с отверстиями в центральной части. При вращении таких мешалок жидкость засасывается снизу или сверху (показано стрелками) и выбрасывается через отверстия. Такие мешалки прекрасно перемешивают маловязкие жидкости особенно при большом числе оборотов. Они пригодны и для перемешивания тонких суспензий и двух несмешивающихся жидкостей, капли которых интенсивно распыляются в двух жидких фазах.

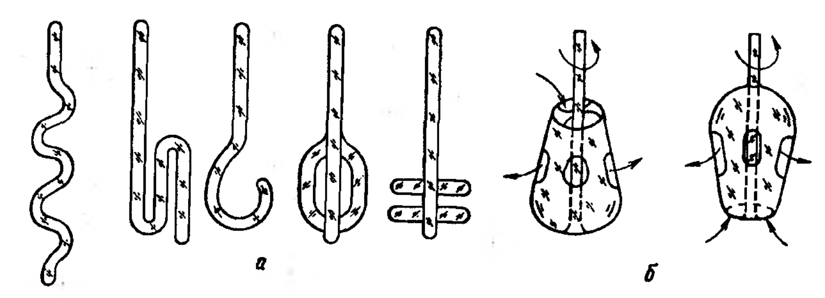


Рис. 183. Мешалки палочковые (*а*) и центробежные Витта (*б*)

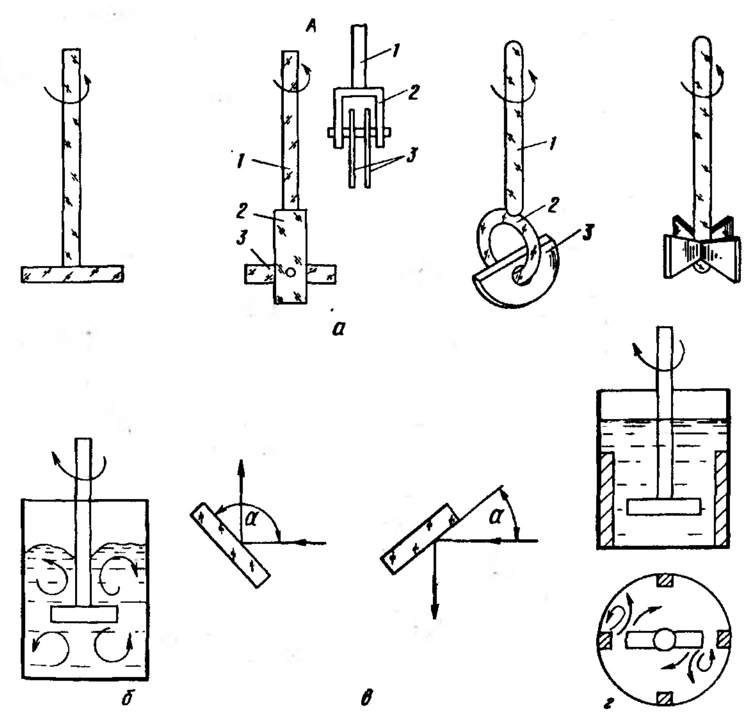


Рис. 184. Лопастные мешалки (*а*). **Вихри в слое жидкости** (*б*). **Углы крепления** лопастей к оси (*в*). Сосуд с выступами (*г*)

Витт Отто Николаус (1853 – 1915) – немецкий химик-органик.

Лопастные мешалки (рис. 184) – наиболее распространенный вид лабораторных мешалок. Они имеют две или четыре плоские лопасти, приваренные к оси либо под углом 90°, либо под другими углами. Ширину лопасти определяют экспериментально, а диаметр лопастей обычно составляет 0,7 диаметра сосуда, в котором работает мешалка.

В сосудах с узким горлом используют складывающиеся или поворачивающиеся лопасти *3* (рис. 184, *а*), которые при отсутствии вращения мешалки опускаются в обойме *2* и легко проходят через небольшое горло сосуда. Обойма приварена к стержню мешалки *1*.

Число оборотов лопастной мешалки колеблется от 12 до 90 об/мин. При малых оборотах лопастной мешалки жидкость вращается по окружности, в которой движутся лопасти, и поэтому не происходит смешивания различных слоев жидкости. При интенсивном перемешивании появляются вихревые потоки движения жидкости в плоскости вращения лопасти от центра сосуда к его стенкам (рис. 184, *б*). В центре сосуда от такого движения возникает область пониженного давления, в которую всасывается жидкость из слоев, лежащих выше и ниже лопасти. Все это приводит к интенсивному перемешиванию отдельных слоев жидкости, возрастающему с увеличением числа оборотов мешалки. При круговом движении жидкости на ее поверхности под действием центробежной силы образуется воронка, глубина которой возрастает с увеличением числа оборотов мешалки. Образование воронки ведет к частичному использованию емкости сосуда, к необходимости брать более высокий сосуд или уменьшать количество перемешиваемой смеси.

Установка плоской лопасти под некоторым углом к направлению ее движения вызывает появление вертикальных потоков жидкости. Когда угол α больше 90° (рис. 184, *в*), частицы суспензии, ударяясь о лопасть, отражаются вверх. При угле наклона лопасти, меньшем 90°, поток суспензии будет стремиться вниз. Поэтому при перемешивании тяжелых осадков или более тяжелой жидкости для взмучивания частиц тяжелого осадка со дна сосуда лопасти мешалки устанавливают под углом, большим 90°. Наоборот, когда суспензия концентрируется в верхних слоях жидкости, для лучшего перемешивания устанавливают лопасти с углом наклона, меньшим 90°.

Хорошее перемешивание лопастными мешалками достигается при использовании специальных химических стаканов с приваренными по окружности четырьмя стеклянными палочками (рис. 184, *г*). При обтекании жидкостью таких выступов за ними возникает зона пониженного давления, в которой появляются вихри жидкости. Вихри распространяются по всему объему, способствуя более равномерному перемешиванию жидкости и препятствуя вращению всей массы жидкости как целого с образованием воронок.

Снабжая мешалку несколькими парами лопастей с наклонами в разные стороны, можно создать перекрестные потоки жидкости и осуществлять весьма интенсивное перемешивание суспензий.

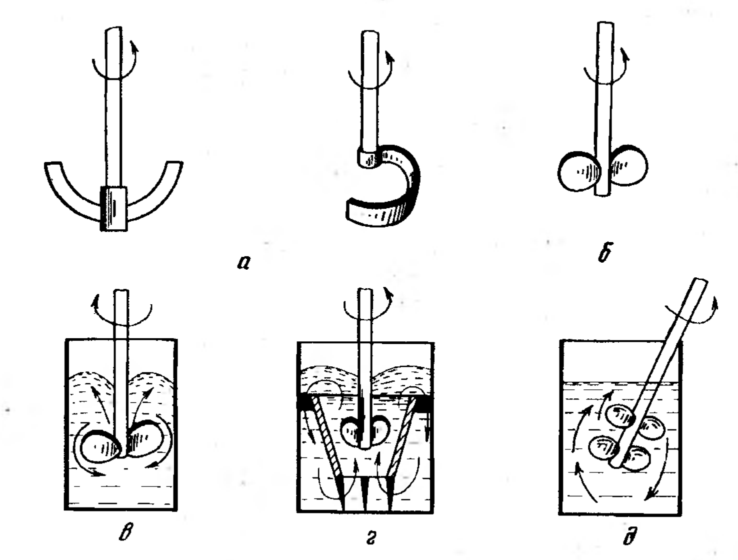


Рис. 185. Якорные (*а*) и пропеллерные (*б*) мешалки. Потоки суспензии при работе пропеллерных мешалок (*в – д*)

Якорные мешалки (рис. 185, *а*) отличаются от остальных мешалок тем, что их лопасти повторяют контур дна сосуда, образуя с ним незначительный зазор и напоминают якорь. Якорные мешалки относятся к тихоходным мешалкам; их применяют для перемешивания вязких растворов и предупреждения образования осадков и накипи на дне сосуда.

Якорные мешалки производят из нержавеющей стали, титана и ударопрочных полимерных материалов (см. разд. 1.3). При сборке таких мешалок сначала в сосуд заводят дугообразную часть мешалки, а затем вворачивают ее вал во втулку якоря.

Пропеллерные мешалки (рис. 185, *б*) имеют две-три лопасти, сваренные вместе, таких групп лопастей на валу может быть несколько. Лопасти этой мешалки фактически представляют собой пропеллер. Жидкость, окружающая его, перемещается в направлении оси мешалки. Если винтовая поверхность пропеллера правая, а вращение оси происходит по часовой стрелке, то осевое движение суспензии направлено вверх (рис. 185, *в*). Диаметр лопасти пропеллера принято делать равным 0,25 – 0,30 диаметра сосуда.

Для энергичной циркуляции суспензии пропеллерная мешалка должна работать не менее чем при 400 об/мин. При перемешивании вязких жидкостей, а также суспензий и эмульсий, образующих пену, число оборотов уменьшают до 150 об/мин. При расположении вала пропеллерной мешалки под углом 10 –

20° к оси сосуда (рис. 185, *г*) интенсивность перемешивания резко возрастает. Чтобы улучшить циркуляцию суспензии пропеллерную мешалку помещают в диффузор (рис. 185, *д*), представляющий собой цилиндрический или слегка конический стакан без днища, имеющий ножки, а по бокам три выступа для центровки. Диффузор может быть как стеклянным, так и полимерным.

Пропеллерные мешалки создают более интенсивные осевые потоки, чем лопастные мешалки, и поэтому более энергично перемешивают суспензии. Такие мешалки применяют главным образом для приготовления суспензий и эмульсий, взмучивания осадков, содержащих до 10% твердой фазы с размером частиц до 0,15 мм, для интенсивного перемешивания маловязких жидкостей.

Винтовые мешалки (рис. 186, *а*) позволяют перемещать суспензию вверх по винту, а вниз она спускается по внутренней поверхности сосуда. Такие мешалки применяют в сосудах для определения растворимости (см. рис. 179) и для перемешивания пастообразных веществ.

Вибрационная (поршневая) магнитная мешалка перемешивает содержимое сосуда прямолинейным движением вдоль вертикальной оси (рис. 186, *б*). Диаметр колокола *4* или перфорированной стеклянной пластинки *5* делают на 2 мм меньше входного отверстия сосуда. К стеклянному валу мешалок вверху приварена стеклянная ампула *1* с железным сердечником *2*, которая перемещается вертикально внутри соленоида *3*. Катушку соленоида наматывают из провода длиной 61 м и диаметром 0,032 мм, изолированного эмалью и рассчитанного на постоянный ток 24 В (с прерывателем) или переменный ток 17 В. Электромагнит (соленоид) получает импульсы от прерывателя, заставляющего мешалку совершать 50 – 200 ходов в 1 мин.

Приводом вращающейся мешалки, работающей в вакуумном сосуде *6* (рис. 186, *в*), является железный ротор *2*, связанный с осью *5* мешалки, сцентрированной во фторопластовых подшипниках *1*. Вся поверхность ротора покрыта кислотоупорным лаком. Ротор предпочитают запаивать в тонкостенную цилиндрическую оболочку из полиэтилена. Ротор помещают в стеклянную головку *4*, на которую одевают статор *3* трехфазного самосинхронизирующегося электродвигателя (сельсина). Двигатель включают через автотрансформатор и конденсатор емкостью около 50 – 100 мкФ, чтобы можно было пользоваться одной фазой.

Безосевая магнитная мешалка (рис. 186, *г*) представляет собой железный или магнитный стержень, запаянный в стеклянную или полиэтиленовую ампулу *2*, помещенную в сосуд *1* с перемешиваемой суспензией.

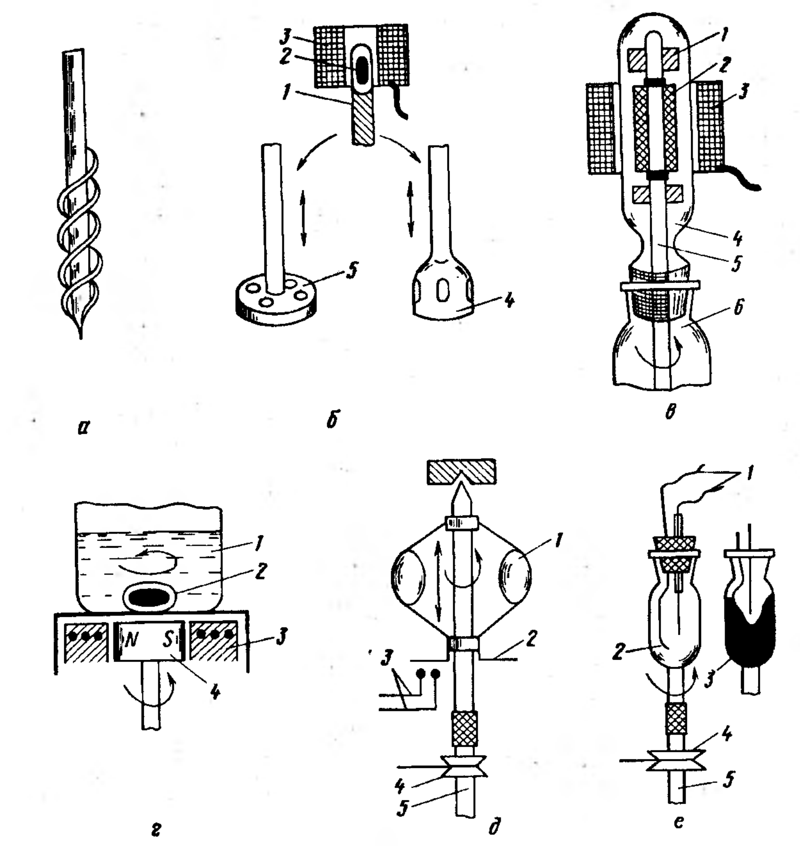


Рис. 186. Мешалки: винтовая (*а*), вибрационная (*б*), электромагнитная (*в*) и магнитная (*г*). Регуляторы скорости оборотов (*д, е*)

Сосуд устанавливают на прибор с вращающимся постоянным магнитом *4*, скорость движения которого регулируют от 400 до 1200 об/мин. Вокруг постоянного магнита располагают электронагреватель *3*. Вращающееся движение ампулы по дну сосуда не дает твердой фазе оседать на дно и прилипать к нему. При включенном электронагревателе перемешивание ограничивают во времени, без нагрева такая мешалка может работать круглосуточно. Предельная кинематическая вязкость перемешиваемых таким способом растворов не должна превышать 5 сСт (см. разд. 8.8). Для предохранения постоянного магнита от размагничивания на верхний кожух неработающей мешалки над постоянным магнитом кладут ампулу с железным сердечником.

Мешалки с магнитным приводом дают возможность перемешивать жидкость в атмосфере инертного газа, в вакууме, в колбе с обратным холодильником.

Для поддержания постоянного числа оборотов мешалки применяют либо специальные электродвигатели, либо автотрансформаторы с регулятором напряжения. В некоторых случаях используют центробежные регуляторы (рис. 186, *д*). Ось центробежного регулятора соединяют с осью *5* мешалки, вращаемой при помощи шкива *4*. При увеличении числа оборотов грузы *1*, подвешенные на легких спиральных пружинках, раздвигаются и поднимают медный диск *2*, разъединяющий контакты *3* реле, связанного с электродвигателем. Такой центробежный регулятор можно изготовить своими силами.

Существует еще более простое приспособление (рис. 186, *е*). Стеклянную или железную пробирку *2* с приваренным внизу стержнем соединяют строго вертикально с осью мешалки *5*, имеющей шкив *4*, и заполняют наполовину ртутью *3*. Пробирку закрывают резиновой пробкой с центральным отверстием, через которое пропущены две изолированные друг от друга стальные проволоки *1*, связанные через реле с электродвигателем.

При увеличении скорости поверхность ртути принимает параболическую форму (показано справа) и отрывается от центрального контакта, разрывая цепь. Контакты закрепляют неподвижно относительно вращающейся пробирки.

Барботирование – перемешивание жидкостей, эмульсий и суспензий путем пропускания газа или воздуха. Приборы, осуществляющие эту операцию, называют *барботерами* (рис. 187). В лабораториях для барботирования чаще применяют сжатый азот из баллона. Если же приходится использовать сжатый воздух, то его следует перед подачей в барботер очистить от примесей, используя сосуды и колонки (см. рис. 237 – 239), склянки (см. рис. 27 – 28), наполненные химическими поглотителями. Применяют также и водоструйный насос (см. рис. 258) для просасывания воздуха через перемешиваемую среду.

К барботированию прибегают в тех случаях, когда газ не оказывает химического воздействия на перемешиваемый раствор и требуется удалить из последнего другие растворенные газы, не прибегая к кипячению с обратным холодильником (см. разд. 8.3). Иногда барботирование для перемешивания совмещают с использованием поступающего в сосуд газа как одного из реагентов протекающей химической реакции.

Барботер-мешалка (рис. 187, *а*) перемешивает суспензию, как лопастная мешалка, с одновременным пропусканием через жидкую среду газа. Барботер состоит из стеклянной трубки, верхний

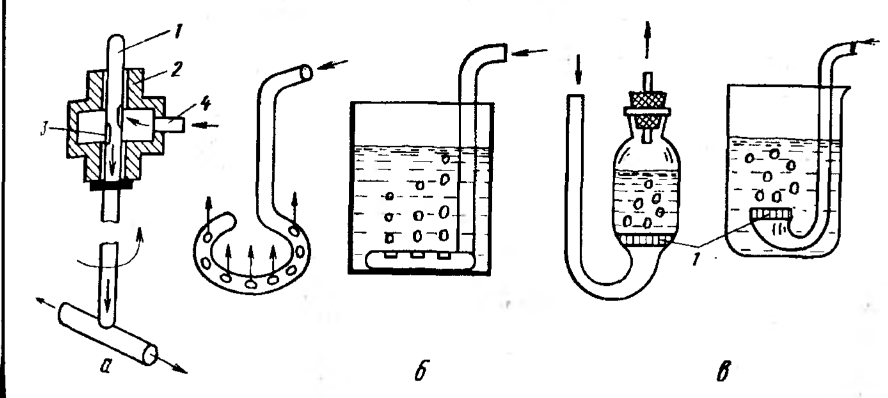


Рис. 187. Барботеры: вращающиеся (*а*), перфорированные (*б*), пластинчатые (*в*)

конец *1* которой запаян и присоединен при помощи отрезка резинового шланга в валу электродвигателя. Ниже запаянного конца *1* располагают фторопластовый подшипник *2* с полостью, в которую через штуцер *4* подают сжатый газ. Трубка внутри полости имеет отверстия *3*, через которые газ поступает для барботирования.

В простейшем случае барботер состоит из одной стеклянной трубки (рис. 187, *б*), согнутой в виде кольца, располагающегося на дне сосуда. Кольцо имеет отверстия для выхода газа. Выходящий газ в виде пузырьков увлекает за собой частицы суспензии или капли эмульсии и создает поток восходящей жидкости. Этот поток будет тем интенсивнее, чем с большей скоростью будет выходить газ, чем сильнее он будет дробиться при выходе на мелкие пузырьки. Для дробления на небольшие порции применяют пластинки из пористого стекла *1* (рис. 187, *в*) или пористого полимерного материала. Такие барботеры применяют для растворения газов в жидкостях, например хлороводорода или аммиака в воде. Для этой цели применяют и барботеры-мешалки, нижняя часть которых выполнена из нескольких лопастей-трубок подобно центробежному насосу.

При расчете барботеров расход газа в 1 мин на 100 см^2 поверхности перемешиваемой жидкости принимают при слабом перемешивании 4 л, при перемешивании средней интенсивности – 8 л и при интенсивном перемешивании – 10 л.

Механические встряхиватели Вагнера (рис. 188, *а*) и Сокслета (рис. 188, *б*), так же как и “качалку” (рис. 188, *в*), можно изготовить во многих мастерских с несложным оборудованием, хотя фирмами они выпускаются в самых разнообразных вариантах, но за довольно большую цену.

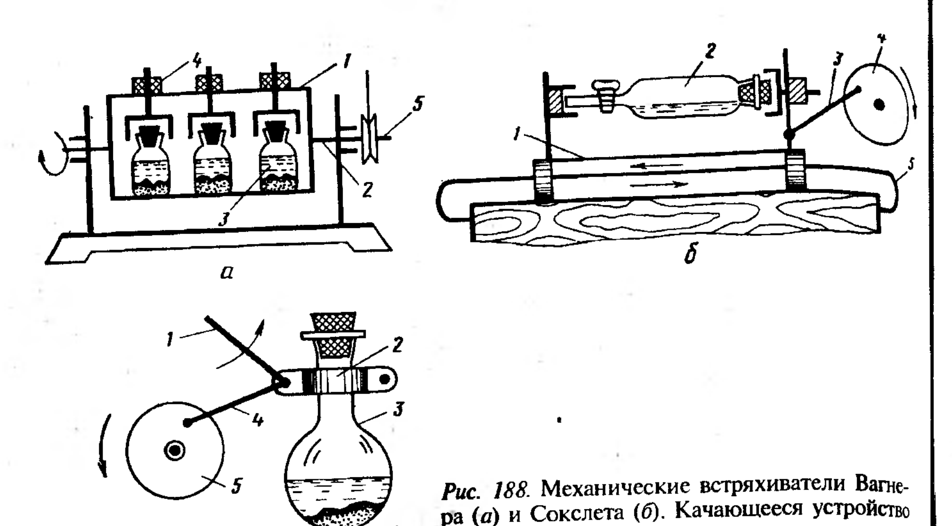


Рис. 188. Механические встряхиватели Вагнера (*а*) и Сокслета (*б*). Качающееся устройство (*в*)

Смеситель Вагнера представляет собой раму *1*, вращающуюся вокруг оси *2* с закрепленными в ней сосудами *3* (колбы, делительные воронки, склянки и т. п.). Для закрепления сосудов рама имеет передвижные штоки с головками, прижимающими пробки сосудов. Штоки фиксируются винтами *4*. Перемещение штоков позволяет устанавливать в раме сосуды разной высоты. Шкив *5*, приводящий в движение раму, связан при помощи текстропного ремня с электродвигателем.

Вагнер Карл Вильгельм (1901 – 1977) – немецкий физикохимик, исследователь ракетных топлив.

Встряхивающее действие аппарата Сокслета обусловлено поступательно-возвратным движением платформы *1* с сосудами *2*, содержащими перемешиваемые фазы. Платформа или рама соединена эксцентрично при помощи шатуна *3* с колесом *4*, приводимым в движение электродвигателем с небольшим числом оборотов. Частота и амплитуда поступательного движения платформы *1* по штоку *5* должны находиться в соответствии с вместимостью сосудов и количеством перемешиваемой жидкости. При большой частоте и небольшой амплитуде жидкость может плохо перемешиваться с твердой фазой.

Качающееся устройство (качалка, см. рис. 188, *в*) представляет собой подвешенный на качающемся штоке *1* зажим *2* с сосудом *3*. В движение шток приводится шатуном *4*, связанным с колесом *5*. На качалке перемешивают небольшие порции суспензий в толстостенных сосудах.

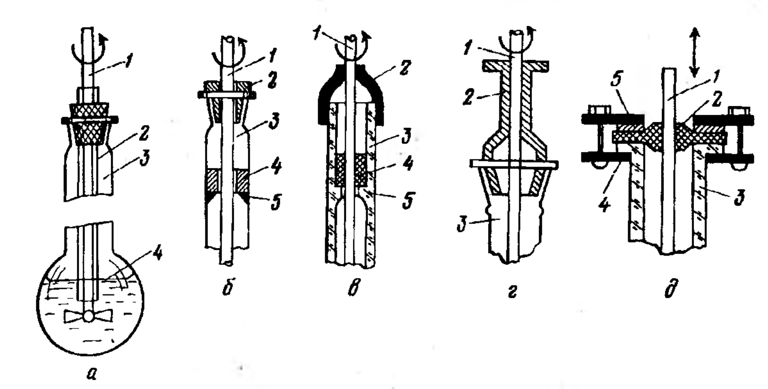


Рис. 189. Затворы: жидкостной (*а*), фторопластовый (*б, г*), резиновый (*в*) и мембранный (*д*)

Затворы и сальниковые устройства применяют для герметизации сосудов с механическими мешалками. В качестве жидкостного затвора иногда используют перемешиваемую жидкость (рис. 189, *а*). В таком устройстве вал *1* вращается в трубке *2*, погруженной в перемешиваемую жидкость. При очень энергичном перемешивании уровень жидкости *4* в центре сосуда *3* может опуститься ниже конца трубки *2* из-за образования воронки, и тогда затвор перестанет действовать.

Сальники из фторопласта-4 состоят из пробки *2* (рис. 189, *б*), закрывающей горло *3* сосуда, и шайбы *4*, опирающейся на стеклянные выступы *5* в горле сосуда. Зазор между валом *1* и пробкой *2* (или шайбой *4*) не должен превышать 0,01 мм. Такой сальник выдерживает вакуум 10 – 15 торр (1300 – 2000 Па). Стеклянный вал во фторопластовом сальнике обладает хорошим скольжением. Пар органических растворителей на такой затвор не действует. Добавим, что шайба *4* выполняет одновременно и функции подшипника, центрирующего вал.

Некоторые исследователи применяют затвор, состоящий из отрезка *2* резиновой трубки (рис. 189, *в*). Место прохождения вала *1* в резиновом шланге смазывают силиконовым маслом (см. разд. 1.7). Такое уплотнение предотвращает утечку пара из сосуда, проникновение в него влаги из воздуха и позволяет поддерживать в сосуде небольшой вакуум. Однако применения резинового шланга следует избегать в тех случаях, когда он может подвергаться воздействию пара реакционной среды. Для центровки вала *1* в трубку *3* вставляют фторопластовое кольцо *4*, опирающееся на выступы *5*.

Очень удобно использовать в качестве затвора и подшипника фторопластовые пробки *2* (рис. 189, *г*), закрывающие сосуды *3*, в которых работают стеклянные мешалки *1*.

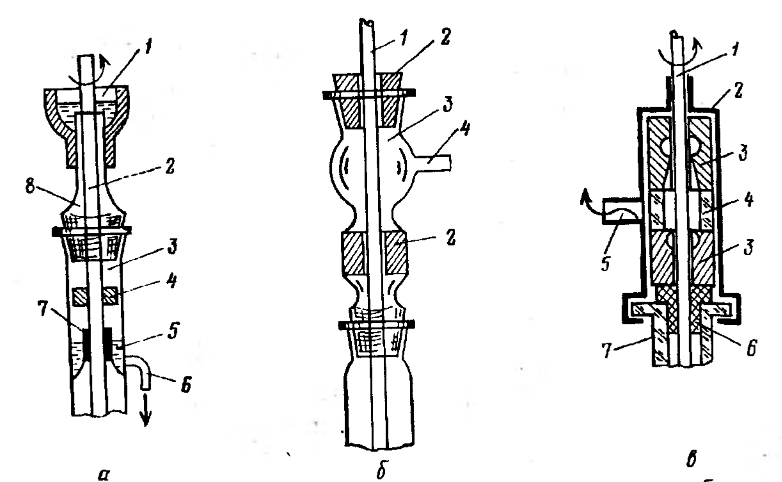


Рис. 190. Вакуумные затворы со смазкой (*а*) и фторопластовым калиброванным цилиндром (*б*, *в*)

Герметичный затвор вибрационных мешалок представляет собой резиновую мембрану *2*, плотно одетую на вал *1* мешалки (рис. 189, *д*). На мембрану сверху накладывают шайбу *5*, закрепляемую винтовым зажимом *4*. Для уменьшения воздействия на мембрану органических растворителей используют устойчивые к ним виды каучука, например силиконовый каучук (см. разд. 1.3).

Для работы в условиях вакуума требуются надежные уплотнения вала мешалки. Затвор (сальник) должен оказывать возможно меньшее сопротивление вращению вала. Затвор со смазкой (рис. 190, *а*) дает возможность пользоваться мешалкой, делающей до 1400 об/мин. На верхнюю часть вала *2* такой мешалки надевают короткий кусок полихлорвиниловой трубки *1*, образующей воронку для густого масла (см. разд. 1.7), например этилгексилфталата $C_6H_4(COOC_2H_5)(COOC_6H_{13})$. Вазелиновое или парафиновое масла для смазки вала непригодны, поскольку затвор при их использовании излишне перегревается. На вал *2* мешалки насаживают диск *4* из фторопласта-4, который отбрасывает масло, стекающее вдоль вала, на стенки горла сосуда *3*. Это масло периодически спускают из кармана *5* через трубку *6*. При зазоре 0,01 – 0,02 мм между валом и трубкой *8* через затвор протекает всего 5 – 10 мл смазки в месяц. Центровку вала осуществляет фторопластовый подшипник *7*.

При небольшом вакууме в сосуде с мешалкой применяют затвор, работающий без смазки (рис. 190, *б*). Ось вала *1* проходит через два калиброванных фторопластовых подшипника *2*, между

которыми находится небольшая шариковая камера *3* с отводной трубкой *4*, присоединенной к водоструйному насосу (см. рис. 258). Воздух, проникающий через фторопластовые подшипники, удаляется, а стеклянный вал хорошо скользит в них.

В еще одной конструкции затвора (рис. 190, *в*) фторопластовый сальник *3* дает возможность поддерживать достаточно высокий вакуум в приборе при большом числе оборотов мешалки. В этом затворе также предусмотрено отсасывание через трубку *5* просочившегося воздуха. Вал *1* вращается в двух фторопластовых подшипниках *3*, разделенных стеклянным кольцом *4*, внутренняя полость которого сообщается с овальными полостями подшипников для сбора просочившегося воздуха. Нижний подшипник опирается на фторопластовую пробку *6*, закрывающую горло *7* сосуда. Весь затвор заключен в металлический кожух *2*, закрепленный на фланцах горла *7* сосуда.

9.3. Выпаривание и концентрирование растворов

Выпаривание растворов проводят для повышения концентрации растворенного вещества перед его кристаллизацией или для удаления растворителя с целью получения растворенной твердой фазы в виде сухого остатка. Выпаривание проводят как при атмосферном давлении, так и в вакууме при помощи жидкостных, паровых и воздушных бань (см. разд. 6.1), инфракрасных излучателей (см. разд. 6.4), колбонагревателей и электрических плиток, токопроводящих пленок (см. разд. 6.5) и других устройств.

Не рекомендуется выпаривать растворы при их кипении вследствие разбрызгивания жидкой фазы и образования корки солей на холодных частях выпаривающего устройства, проводить выпаривание и в сушильных шкафах (см. разд. 6.10), быстро выходящих из строя из-за конденсации пара на стенках и внутренних частях, содержащих электронагревательные элементы и терморегулирующие устройства. Не следует выпаривать растворы в эксикаторах при комнатной температуре из-за необходимости частой смены осушителей. Такое выпаривание можно применять в особых случаях, например для выращивания монокристаллов (см. разд. 9.8).

Скорость испарения растворителя зависит от температуры, давления, поверхности испарения, интенсивности перемешивания и толщины слоя нагреваемого раствора. В тех случаях, когда растворенное вещество разлагается в процессе нагревания при атмосферном давлении, растворитель удаляют либо при помощи вакуума в пленочных испарителях, либо вымораживанием, или прибегают к лиофильному выпариванию.

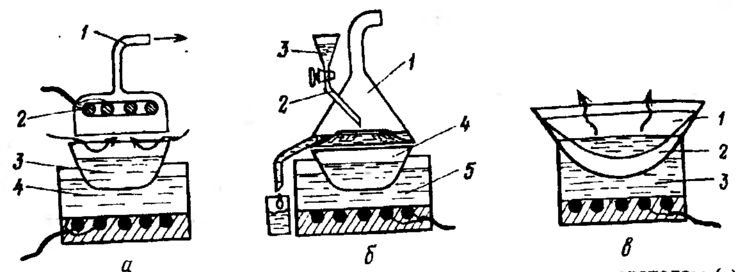


Рис. 191. Устройства для упаривания растворов с верхним нагревателем (*а*), под воронкой (*б*) и со спаренными чашками (*в*)

Выпаривание жидкостей в открытых сосудах проводят, как правило, с использованием фарфоровых, стеклянных, кварцевых или платиновых чашек разного диаметра (см. разд. 2.8), заполненных на 2/3 их высоты. Во всяком случае уровень раствора должен быть на 2 – 3 см ниже краев чашки. Для упаривания применяют также низкие широкие стаканы из стекла пирекс или кварцевого. Выбор материала чашек и стаканов зависит от химической активности упариваемого раствора.

Выпаривание растворов с верхним обогревателем *2* (рис. 191, *а* и рис. 115, *а*, *б*) и продуванием воздуха вдоль поверхности испарения путем отсасывания пара через трубку *1* нагревателя *2* приводит к быстрому удалению растворителя, хотя и влечет за собой загрязнение раствора аэрозолями воздуха. Одновременно чашка *3* с раствором может подогреваться в жидкостной бане *4* или в колбонагревателе (см. рис. 118) с регулируемой температурой.

Если необходимо регенерировать особо ценный растворитель, то применяют прибор со специальной воронкой *1* (рис. 191, *б*) для сбора конденсата. Нижний край воронки над фарфоровой чашкой *4* следует удалить от поверхности раствора на 1 - 3 см для образования турбулентного воздушного потока, а верхнюю часть трубки при необходимости присоединить к холодильнику. Если у такой воронки есть боковой штуцер *2* с питателем *3*, то прибор может служить для непрерывного упаривания разбавленных растворов до получения в чашке *4* суспензии нужной плотности. Чашка *4* нагревается в водяной бане *5*.

При выпаривании некоторых растворов образующиеся мелкие кристаллики "ползут" в виде тонкого слоя по стенкам чашки и даже выходят за ее край из-за более слабого нагрева верхней части чашки. Устранение "ползучести" твердой фазы достигают применением прибора с верхним нагревателем (см. рис. 191, *а*) или ИК-излучателя (см. рис. 115, *а*). Рекомендуют также устанавливать снаружи вокруг верхней части чашки или стакана

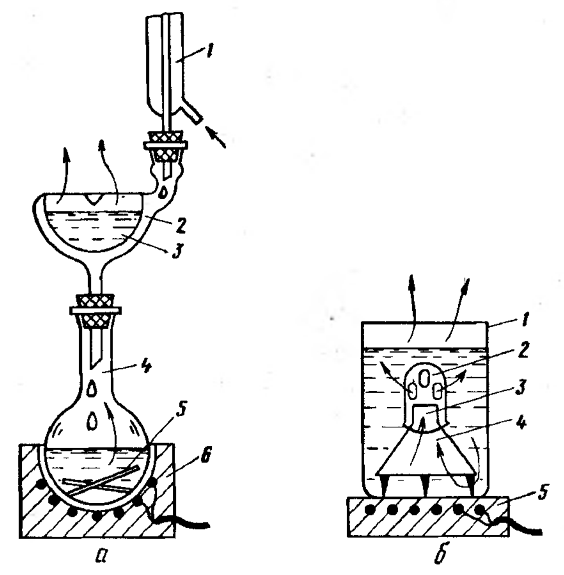


Рис. 192. Устройства для упаривания растворов в чашке с паровой рубашкой (*а*) и со вставкой Шиффа (*б*):

а: *1* – обратный холодильник; *2* – рубашка; *3* – чашка с раствором; *4* – колба; *5* – капилляры; *6* – колбонагреватель

с выпариваемым раствором кольцевой нагреватель в виде стеклянной трубки с нихромовой электрической спиралью.

Для предотвращения ползучести применяют также спаренные чашки (рис. 191, *в*). Наружная чашка *2* находится в жидкостной бане *3*, а внутренняя более плоская чашка *1* содержит выпариваемый раствор. Ее вставляют так, чтобы ее край находился на – 2 см ниже края наружной чашки *2*. Так как края внутренней чашки нагреваются сильнее, чем дно, то выделяющаяся корочка кристаллов начинает просыхать сверху вниз, что препятствует ползучести кристаллов.

Выпаривание при постоянной температуре проводят в чашках *3* с паровой рубашкой *2* (рис. 192, *а*), соединенной с обратным холодильником *1*. Теплоносителем в таком приборе является пар высококипящей жидкости (см. табл. 16). Поэтому особого контроля за процессом выпаривания, кроме доливания в чашку очередной порции выпариваемого раствора, не требуется.

Если выпаривание необходимо проводить при кипении раствора, содержащего объемистые рыхлые осадки, то применяют вставку Шиффа (рис. 192, *б*). Она состоит из широкой воронки *4*, имеющей ножки по краям кромки длиной до 5 мм и короткую широкую трубку *3*, на которую надета пробирка *2* с от-

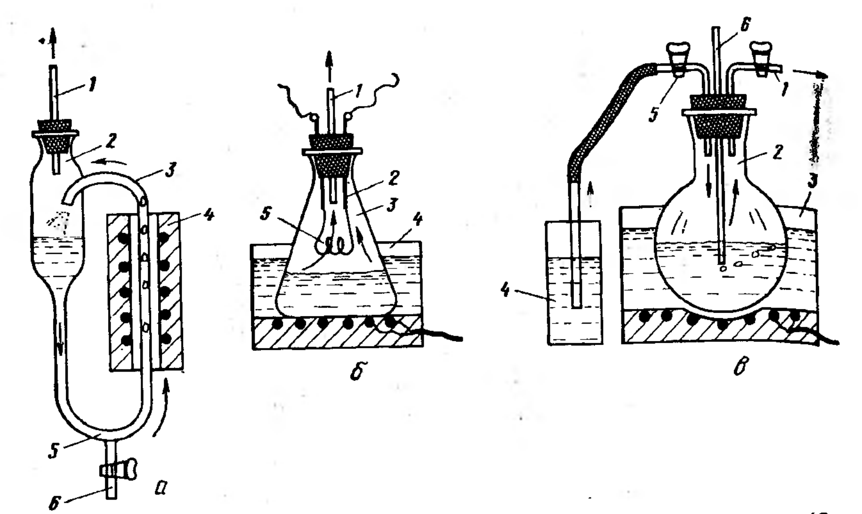


Рис. 193. Циркуляционный испаритель Панкрата (*а*), пеноразрушитель (*б*) и прибор для выпаривания растворов под вакуумом (*в*)

верстиями. Вставку Шиффа погружают на дно стакана *1* с рыхлой суспензией. Внутренний диаметр стакана не должен превышать диаметр воронки более чем на 5 – 10 мм. При нагревании электроплиткой *5* содержимого стакана *1* до кипения пузырьки пара и воздуха поднимаются вверх по воронке *4* и увлекают за собой частицы осадка, выбрасывают их через отверстия пробирки *2*: одновременно происходит интенсивное перемешивание и испарение раствора. Циркуляция суспензии вверх и вниз по внешней поверхности воронки препятствует разбрызгиванию кипящей жидкости и образованию плотных придонных осадков и толчков жидкой среды.

Выпаривание концентрированных растворов досуха при помощи ИК-излучателей (см. разд. 6.4) и верхнего нагрева (см. рис. 191, *а*) не представляет особых трудностей. Выпаривание же таких растворов с нижними нагревателями должно сопровождаться перемешиванием на конечной стадии и строгим контролем за нагреванием, которое надо немедленно прекратить при образовании сырой массы твердой фазы. Из-за перегрева донной части возможно растрескивание массы с разбросом частичек.

При выпаривании щелочных растворов и растворов, содержащих поверхностно-активные вещества, наблюдается образование пены. Устранение пенообразования достигается с помощью простого циркуляционного испарителя Панкрата (рис. 193, *а*). Раствор в циркуляционной трубе *5* нагревается при по-

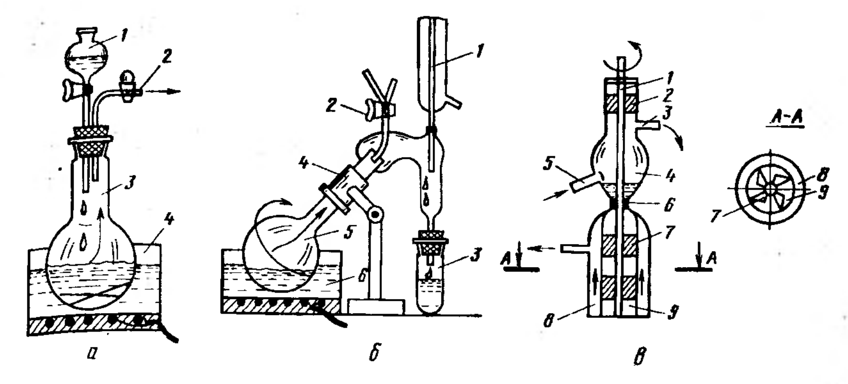


Рис. 194. Вакуумные испарители: простой (*а*), ротационный (*б*) и роторный (*в*)

мощи трубчатого электронагревателя *4*, вскипает; смесь жидкости, пара и пены выбрасывается по трубке *3* в сепаратор *2*, в котором пенящаяся жидкость наталкивается на противоположную стенку и отделяется от пены, а пар удаляется через трубку *1*. Жидкость стекает обратно в циркуляционную трубу *5* и поднимается снова в обогреваемую часть прибора, испаритель. Сконцентрированный раствор периодически удаляют через нижний спуск *6*, не допуская выделения кристаллов в циркуляционной трубе.

Для разрушения пены рекомендуют также простой способ. В колбу *3* (рис. 193, *б*) над поверхностью выпариваемого раствора помещают раскаленную нихромовую спираль *5*. Пар удаляют через трубку *1*. Токоподводы *2* готовят из толстой медной проволоки. Спираль нагревают так, чтобы пена, разрушаемая теплом, не достигала ее примерно на 1 см и не оставляла бы на ней пленки, которая может быстро разрушить электросопротивление. Нагревают раствор на водяной бане *4*.

Вакуумное выпаривание – это выпаривание в герметично закрытом сосуде под вакуумом 5 – 30 торр (650 – 4000 Па), посредством которого удаляется пар испаряющейся жидкости. В этом случае можно значительно понизить температуру нагрева сосуда, не снижая интенсивности испарения растворителя.

Применяют вакуумное выпаривание в основном для концентрирования растворов, направляемых после этой операции на кристаллизацию термолабильных веществ. При выпаривании под вакуумом не допускают кипения растворов, так как есть опасность уноса капельножидкой фазы и выделения из нее твердой фазы в трубках, связанных с вакуумной системой.

Наиболее простыми приборами для выпаривания растворов под вакуумом являются приборы, схемы которых приведены на рис. 193, *в* и 194, *а*.

В первом приборе использована широкогорлая колба Вальтера 2 (см. рис. 17, *е*), обогреваемая в жидкостной бане 3 (см. рис. 193, *в*). Капилляр 6 обеспечивает равномерное кипение жидкости, подсасываемой по мере необходимости из стакана 4 через кран 5. С водоструйным насосом (см. рис. 258) колба соединена через трубку 1.

Выпаривание ведут при непрерывном кипении раствора. В тех случаях, когда кипение сопровождается толчками из-за засорения капилляра, в колбе оставляют небольшое количество раствора, к которому непрерывно добавляют свежий раствор из стакана 4. При выпаривании сильно пенящихся растворов отводную трубку 1 заменяют на каплеуловитель (см. рис. 43).

Во втором приборе (см. рис. 194, *а*) пар испаряющейся жидкости из колбы 3 (см. рис. 194, *а*) удаляют через трубку 2, соединенную с водоструйным насосом, перед которым ставят предохранительную склянку. Колба 3 снабжена капельной воронкой 1 для периодического добавления в нее новых порций раствора. Нагрев колбы осуществляют при помощи водяной бани 4.

Вакуумное выпаривание можно осуществить и при помощи ранее рассмотренного циркуляционного испарителя (см. рис. 193, *а*), если его пароотводную трубку 1 присоединить к вакуумной системе. В таком циркуляционном испарителе, работающем под вакуумом, можно упаривать растворы веществ, разлагающихся при нагревании в обычных условиях. Разбавленные растворы таких веществ лучше всего упаривать при температурах не выше 50 °С, что отвечает давлению примерно 80 торр (10600 Па).

Ротационные испарители (рис. 194, *б*) применяют для концентрирования разбавленных растворов термолабильных и пенящихся веществ, а также для удаления высококипящих растворителей. Такие приборы выпускают многие отечественные и зарубежные фирмы. Они позволяют вести упаривание растворов с остаточным давлением не более 30 торр (4000 Па). Принцип работы испарителя – упаривание раствора в пленке. Благодаря вращению колбы 5 вместимостью не менее 1 л с частотой 20 - 150 об/мин на внутренней ее поверхности образуется пленка раствора, что значительно увеличивает площадь испарения и облегчает процесс парообразования. Колба обогревается в жидкостной бане 6 (см. разд. 6.1), температура которой поддерживается постоянной в зависимости от состава раствора в интервале от 20 до 90 °С. Конденсат улавливается холодильником 1 (см. разд. 2.7) и собирается в приемнике 3. Раствор во вращающуюся колбу подается непрерывно через питательное устройство 2 или же периодически заливается в колбу перед ее закреплением в механическом приводе 4. Трехходовой кран 2 питательного устройства может соединять установку с атмосферой и емкостью, подающей раствор в колбу.

В верхней части холодильника 1 находится кран для подключения прибора к вакууму.

Прибор выполнен из химически стойкого стекла, а узел вращения – из фторопласта-4. Колба вместимостью 1 л при перепаде температур между нею и баней 30 °С и частоте вращения 10 об/мин дает возможность удалять из раствора до 300 мл/ч растворителя. При том же температурном перепаде и той же вместимости колбы, но при увеличении числа оборотов колбы до 200 об/мин производительность установки возрастает до 600 мл/ч конденсата.

Роторные пленочные вакуумные испарители имеют несколько типов роторов: с шарнирными, жесткими и центробежными лопатками. В роторных лабораторных установках из стекла применяют подвижные шарнирные лопатки 7 (рис. 194, *в*), которые закреплены на валу 1 и отбрасываются к стенкам испарителя 9 центробежной силой во время вращения вала. Они подхватывают раствор, стекающий по внутренней поверхности испарителя из головки 4 через распределитель 6, и равномерно подают его на поверхность в виде тонкой пленки, стекающей по спирали. Поверхность испарителя нагревается теплоносителем, циркулирующим через рубашку 8 из термостата (см. разд. 5.10). Раствор в головку 4 поступает через трубку 5, а пар выводится из трубки 3, соединяющей роторный испаритель с вакуумной системой. Вал центрируется подшипником 2.

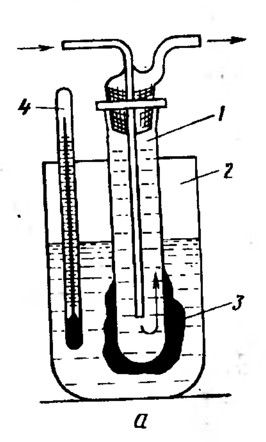
Сконцентрированный раствор сбрасывается нижними лопатками в приемную колбу.

Рабочее давление в роторных пленочных испарителях может колебаться от 5 до 760 торр (670 – 101325 Па), т. е. они могут работать и при атмосферном давлении. Число оборотов ротора колеблется в зависимости от свойств упариваемого раствора от 100 до 600 об/мин, а температура теплоносителя обычно не превышает 150 °С.

Роторные пленочные вакуумные испарители применяют для упаривания маловязких растворов солей, кислот и оснований, фенолов, растительных экстрактов и витаминов, растворов веществ, склонных к пригоранию и осмолению в обычных испарителях.

Вымораживание – выделение растворителя в виде кристаллов из разбавленного раствора с целью увеличения концентрации растворенного вещества, легко разлагающегося в обычных условиях.

Из диаграммы растворимости солей в воде (см. рис. 182) следует, что при небольшой концентрации соли понижение темпе-



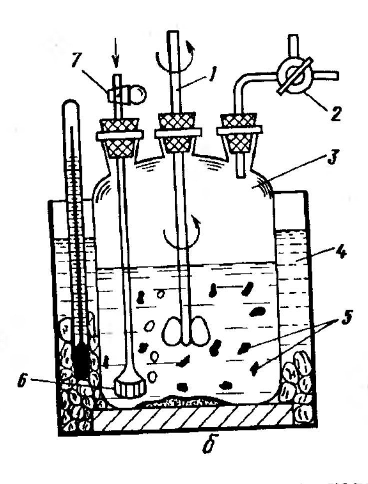


Рис. 195. Приборы для вымораживания растворителя с пальчиковым холодильником (*а*) и склянкой Салюцо – Вульфа (*б*)

ратуры вызывает кристаллизацию льда, а в растворе увеличивается концентрация растворенного вещества. Поэтому, если разбавленный раствор вещества в стеклянном сосуде поместить в криостат (см. разд. 5.11), то через некоторое время в центральной части сосуда окажется раствор более высокой концентрации, окруженный оболочкой замерзшего растворителя.

По мере кристаллизации льда точка на кривой растворимости льда в жидкой воде смещается к эвтонической точке Е (см. разд. 9.1). Поэтому понижение температуры растворителя прекращают, не доходя до этой точки, в которой будет происходить совместная кристаллизация льда и растворенного вещества.

Криостаты для процесса вымораживания растворителя применять не обязательно, вполне пригодны для этой цели более простые приборы (рис. 195). В частности, вымораживать любой растворитель из разбавленного раствора можно при помощи пальчикового холодильника *1* (рис. 195, *а*), через который циркулирует хладоагент. На таком холодильнике постепенно вырастает слой *3* кристаллов растворителя. В сосуд *2* можно опустить несколько таких холодильников или менять их поочередно, следя внимательно за температурой раствора при помощи термометра *4*.

Быстрее происходит кристаллизация при одновременном действии вакуума и охлаждения (рис. 195, *б*). В склянке Салюцо – Вульфа *3* с разбавленным раствором создают вакуум при помощи водоструйного насоса (см. рис. 258), присоединенного к трехходовому крану *2*. Одновременно склянку *3* охлаждают при

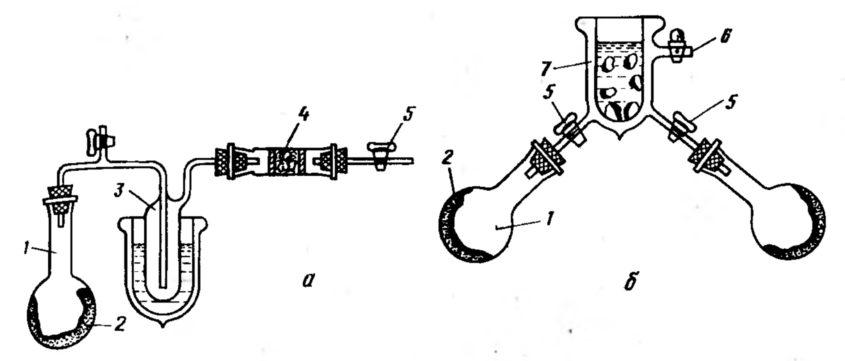


Рис. 196. Приборы для лиофильного выпаривания с погружной (*а*) и заливной (*б*) ловушками

помощи бани *4* с охлаждающей смесью (см. разд. 6.11) при непрерывном перемешивании раствора мешалкой *1*. Выделившиеся мелкие кристаллы *5* растворителя отсасывают через стеклянный фильтр *6*, предварительно повернув трехходовой кран *2* для сообщения склянки с атмосферой, а кран *7* соединив с вакуумной системой.

Лиофильное выпаривание (лиофильность – от греч. любящий растворение) – способ удаления растворителя при низкой температуре в вакууме из замороженного раствора. Такой способ можно также назвать лиофильной возгонкой растворителя.

Выпаривание получило название лиофильного потому, что его применяют в тех случаях, когда растворитель и растворенное вещество близки по строению молекул или образуют достаточно прочные межмолекулярные, в частности водородные, связи. Для такого выпаривания раствор полностью замораживают в тонком слое и выдерживают в вакууме при давлении 0,001 – 0,01 торр (≈ 0,13 – 1,3 Па). Благодаря быстрому испарению растворителя замороженный раствор постоянно охлаждается. Например, температура кипения воды при 0,034 торр (≈ 4,5 Па) составляет -50 °С. Удаляемый пар растворителя улавливают в охлаждаемых ловушках, при помощи химических поглотителей или адсорбентов.

Приборы для лиофильного выпаривания содержат колбы *1* (рис. 196) с замороженным раствором *2*. Для замораживания раствор наливают в колбу на 1/5 ее объема и погружают в баню, содержащую твердый CO_2 с органическим растворителем (см. разд. 6.11). В этой бане колбу быстро вращают в наклонном положении. После образования тонкого слоя *2* замерзшего раствора колбу одевают на шлиф или пробку прибора, в котором

создают вакуум, открыв краны *5* и *6* на трубках, присоединенных к масляному ротационному насосу (см. разд. 10.8). Выделяющийся пар растворителя вымораживают в ловушках *3* или *7* при помощи жидкого азота или других хладоагентов, а также поглощают адсорбентом *4*.

При использовании лиофильного выпаривания не происходит вспенивания раствора, удается удалить растворитель из веществ, легко перегоняемых вместе с ним. В процессе выпаривания объем смеси меняется очень мало, что ведет к выделению мелкокристаллического продукта, легко растворяющегося при дальнейших операциях. В частности, лиофилизированный белок растворяется в воде в течение нескольких секунд.

Лиофильное выпаривание не разрушает микробиологические препараты и уменьшает ферментативное расщепление, вещества не подвегаются окислению кислородом воздуха.

9.4. Фильтрование, диализ и центрифугирование

В зависимости от размеров отделяемых от жидкой фазы твердых частиц различают четыре вида фильтрации: *обычное фильтрование, микрофильтрацию* для выделения коллоидных частиц с размером от 0,1 до 10 мкм, *ультрафильтрацию,* позволяющую отделять макромолекулы с размером от $5 \cdot 10^{-3}$ до 0,1 мкм, *диализ* и *обратный осмос,* когда отфильтровывают самые мелкие частицы с размером менее $5 \cdot 10^{-3}$ мкм.

Для микрофильтрации, ультрафильтрации, диализа и обратного осмоса применяют мембраны (см. разд. 1.5).

Обычное фильтрование – одна из наиболее часто встречающихся в лабораторной практике операций по отделению твердой фазы от жидкой или газообразной. Твердые частицы отделяются при фильтрации суспензии или аэрозоля через пористую перегородку с размером пор много меньшим, чем размеры частиц. Эффективность фильтрования зависит от среды, температуры, давления, размеров пор фильтра и задерживаемых им частиц. Чем больше размер частиц суспензии по сравнению с размерами пор фильтра, тем легче идет фильтрование. Однако при очень малом размере пор через фильтр может с трудом проходить даже чистый растворитель. Поэтому при выборе фильтра прежде всего надо установить, будет ли свободно фильтроваться чистый растворитель, не содержащий частиц.

Если размер частиц суспензии настолько мал, например, как у коллоидных частиц с диаметром менее 0,001 мм, что обычные фильтры их свободно пропускают, то либо применяют мембранные фильтры (см. разд. 1.5) и центрифуги, либо прибегают к коагуляции – укрупнению частиц – перед фильтрованием.

Вязкие суспензии, например гели, отфильтровать в обычных условиях практически невозможно. В этом случае прибегают к фильтрованию при повышенных температурах, уменьшая вязкость среды и превращая ее в легкотекучую фазу.

Увеличения скорости фильтрации можно достигнуть также, проводя этот процесс под вакуумом. Однако по мере увеличения слоя осадка на фильтре и его уплотнения под вакуумом скорость отделения фильтрата уменьшается. Поэтому следует экспериментально устанавливать размер толщины слоя осадка над конкретным фильтром, при котором разделение фаз еще возможно. Фильтрование под вакуумом суспензий, содержащих легко деформируемые частицы, часто приводит не только к созданию плотного слоя осадка, но и к закупориванию пор фильтра.

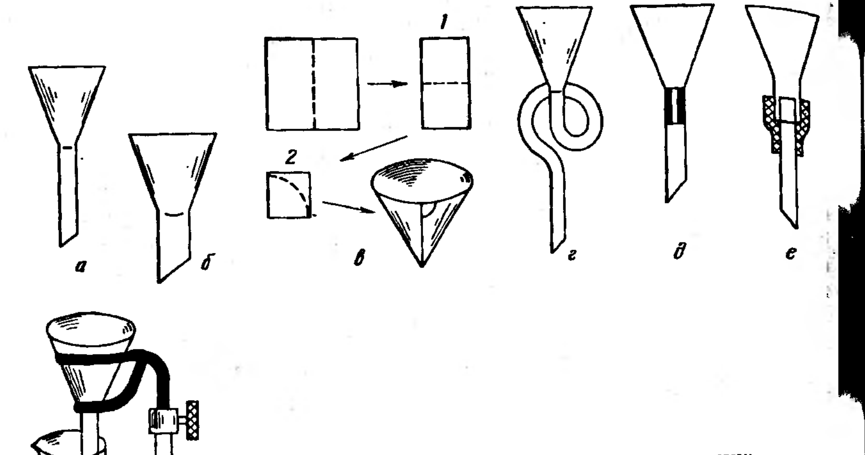
Скорость протекания суспензии через слой осадка не поддается теоретическому расчету, так как зависит от многих переменных факторов, от случайного распределения в объеме осадка частиц различного размера, их формы и деформируемости, *каналообразования,* изменения размеров частиц во время фильтрации и т. п.

Если целью разделения фаз является получение прозрачного фильтрата, а не чистого осадка, то для лучшего отделения мелких частиц перед фильтрованием добавляют небольшое количество порошкообразного чистого активированного угля (диоксида кремния SiO_2 или триоксида диалюминия Al_2O_3, промытого асбеста или целлюлозной массы, см. разд. 1.5).

Чаще всего фильтрование проводят с использованием бумажных фильтров и гладких стеклянных воронок с длинным узким концом (рис. 197, *а*). Для фильтрования горячих концентрированных растворов применяют воронки с широким укороченным концом (рис. 197, *б*) во избежание забивания узкой трубки выделяющимися кристаллами при охлаждении фильтрата. Конусность всех воронок колеблется в интервале 58 – 62°.

Для изготовления фильтра квадратный кусок фильтровальной бумаги (см. разд. 1.5), соответствующий размерам взятой воронки, складывают два раза (рис. 197, *в*), а затем обрезают ножницами так, чтобы получился сектор круга. Фильтр складывают в виде конуса, одна половина которого состоит из трех слоев бумаги, а другая – из одного.

Гладкий фильтр должен плотно прилегать к стенкам воронки, в особенности в верхней части. Для этого рекомендуют при складывании обрезанного фильтра сгибать полукруг не по средней линии, а по близкой к ней параллельной линии. Уголок складки в верхней части фильтра у тройного слоя отрезают для более плотного прилегания фильтра к воронке и устранения



ж

Рис. 197. Стеклянные воронки и штатив для них:
а – с длинным концом; *б* – с короткой трубкой; *в* – складывание бумажного фильтра; *г* – воронка с петлей; *д* – с вложенной трубочкой; *е* – с присоединенной трубкой; *ж* – штатив Верховского

проскока пузырьков воздуха вдоль по складке. Кроме того, такой фильтр легче раскрыть после фильтрации для высушивания осадка (см. разд. 7.2).

Если между бумажным фильтром и стенкой воронки образуются еще и другие прослойки воздуха вроде воздушного кармана, то фильтрование будет затруднено. Поэтому при вкладывании конусообразного гладкого фильтра в воронку его крепко прижимают к воронке указательным пальцем, смачивают чистой водой и осторожно придавливают пальцами к воронке так, чтобы не образовались воздушные карманы. Затем фильтр заполняют наполовину водой, приподнимают и опускают в воронку, чтобы вода заполнила трубку воронки.

Во время фильтрования трубка воронки должна оставаться заполненной фильтратом. Столбик фильтрата в трубке воронки создает некоторое разрежение и облегчает фильтрацию. Образование столбика фильтрата в трубке воронки возможно только тогда, когда внутренний ее диаметр не превышает 3 мм. Наполнению трубки жидкостью способствует ее петлеобразный вид (рис. 197, *г*). Если внутренний диаметр трубки воронки больше 3 мм, то в нее либо вставляют полимерную трубку (рис. 197, *д*), либо к ней при помощи резинового шланга присоединяют более узкую трубку (рис. 197, *е*). Если воронка имеет угол больше или меньше 60°, то фильтр подгоняют к ней, изменяя положение второго сгиба (см. рис. 197, *в*).

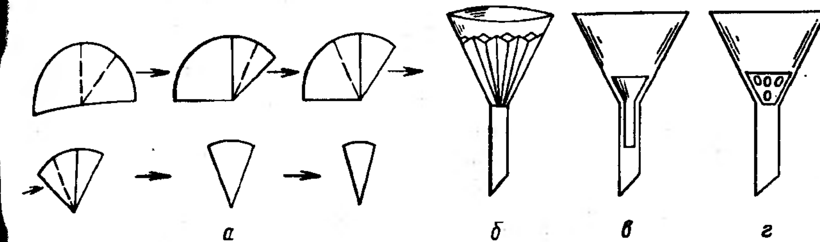


Рис. 198. **Складчатый бумажный фильтр:**
а **– порядок складывания;**
б **– размещение в воронке;**
в, г **– приспособления, препятствующие прорыву конца фильтра**

Края фильтра должны быть на 5 – 10 мм ниже кромки воронки, а осадок не должен заполнять фильтр более чем на 1/3 его высоты, так как тонкий слой осадка обладает способностью подниматься по стенкам фильтра. При фильтровании воронку наполняют суспензией только на 3/4 объема фильтра, при этом кончик трубки ее всегда должен касаться внутренней стенки сосуда, в котором собирается фильтрат, чтобы предотвратить его разбрызгивание. Воронку вставляют в соответствующее кольцо штатива Бунзена (см. рис. 11).

В любой лаборатории можно изготовить штатив Верховского для закрепления воронки (рис. 197, *ж*) из толстой (диаметром 3 – 4 мм) медной проволоки в полихлорвиниловой изоляции. Воронка в таком штативе держится очень плотно и не может наклоняться. Верхние два кольца штатива выгнуты из одного куска проволоки, конец которой вставлен в металлическую трубку, припаянную на отогнутую кверху проволоку нижнего кольца, служащего основанием штатива. При помощи винта верхнюю его часть укрепляют на нужной высоте.

Для ускорения фильтрации, когда для последующих операций нужен фильтрат, а не осадок, применяют складчатые фильтры. Их готовят, попеременно отгибая складки круглого фильтра то в одну, то в другую сторону (рис. 198, *а*), следя за тем, чтобы линии сгиба не сходились в одну точку, иначе острый край фильтра может легко прорваться. После сгибания весь фильтр разворачивают в гармошку и вкладывают в воронку (рис. 198, *б*).

Во избежание разрыва фильтровальной бумаги, особенно при фильтровании нагретых суспензий, кончик фильтра вставляют в маленькую воронку (рис. 198, *в*) или дырчатый полимерный конус (рис. 198, *г*). Можно фильтровать и через два сложенных вместе складчатых фильтра.

Перед фильтрованием осадку дают отстояться, затем осторожно, не взмучивая осадок, сливают жидкость по палочке на

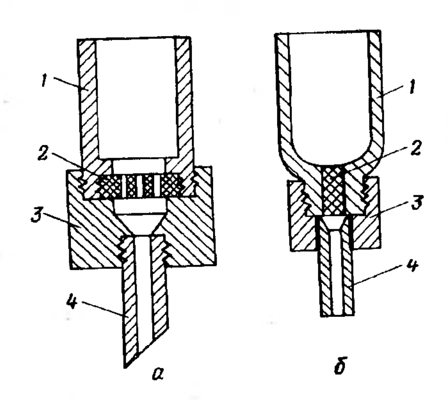


Рис. 199. Воронки из фторопласта (*а*) и полиэтилена (*б*)

фильтр. Стеклянную палочку прикладывают к носику сосуда с осадком, а нижний конец палочки приставляют к фильтровальной бумаге, не прикасаясь к ней. Жидкости дают стекать по палочке в ту сторону, где находится тройной слой фильтровальной бумаги в случае гладкого фильтра, или то в одно, то в другое углубление складчатого фильтра. Выливать жидкость на фильтр следует порциями, иначе она может легко прорвать фильтровальную бумагу.

После того как через фильтр будет пропущена основная масса жидкости, к осадку добавляют чистый растворитель, взмучивают осадок стеклянной палочкой и взбалтывают содержимое сосуда. Затем дают отстояться суспензии и снова жидкость пропускают через фильтр. Эту операцию, называемую *декантацией* (подробнее см. разд. 9.5), повторяют 3 – 4 раза. Наконец взмучивают осадок последний раз и суспензию по палочке переносят на фильтр, не оставляя в сосуде ни одной видимой частицы осадка. Отдельные его частицы смывают на фильтр небольшими порциями чистого растворителя. Такой порядок операций фильтрования выполняют только при гравиметрическом анализе. В работе, связанной с синтезом вещества, когда не требуется полного переноса осадка на фильтр, ограничиваются одной декантацией, а осадок промывают прямо на фильтре (см. разд. 9.5). Следует заметить, что полное промывание осадка на складчатом фильтре осуществить трудно, поэтому в аналитических работах он не применяется.

Суспензии, содержащие фтороводородную кислоту и гидроксиды щелочных металлов, фильтруют через воронки из фторопласта-4 или полиэтилена. Фторопластовая воронка (рис. 199, *а*) состоит из цилиндра *1*, в который снизу вворачивается фильтрующее днище *2* из пористого фторопласта. Цилиндр и трубка воронки *4* скреплены пробкой *3*. Полиэтиленовую воронку можно изготовить из полиэтиленовой банки *1*, отрезав от нее днище (рис. 199, *б*) и приварив к пробке *3* полиэтиленовую трубку *4*. В горле банки размещают в качестве фильтра вату из поливинилхлоридного или полиэфирного волокна *2* или зажимают пробкой *3* полимерную пористую пластинку.

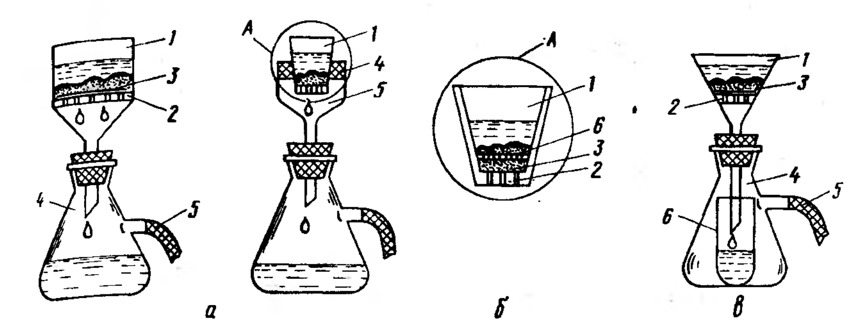


Рис. 200. Приборы для фильтрования под вакуумом: воронка Бюхнера (*а*), тигель Гуччи (*б*) и воронка Гирша (*в*)

Когда нужно отфильтровать очень мелкозернистые осадки, то после осаждения им дают постоять в течение суток для “созревания”. При стоянии мельчайшие кристаллики растворяются, а более крупные увеличиваются, происходит самопроизвольная перекристаллизация вещества. Полученный таким образом более крупнозернистый осадок уже не забивает поры фильтровальной бумаги и не снижает скорость фильтрации.

Другим способом увеличения размеров частиц перед фильтрованием является замораживание на 1 – 2 ч суспензий при температурах от –20 до –5 °С с последующим оттаиванием. Объем осадков в процессе замораживания и оттаивания уменьшается более чем в 10 раз, а частицы увеличивают свои размеры, превращаясь в гранулы, лишенные сольватных оболочек.

Фильтрование при пониженном давлении осуществляют при помощи различных устройств из фарфора и стекла.

Фарфоровые воронки *1* Бюхнера (рис. 200, *а*) и Гирша (рис. 200, *в*) имеют перфорированную фарфоровую перегородку *2*, на которую укладывают кружок фильтровальной бумаги *3* (в больших воронках Бюхнера – двойной слой фильтров). Для того чтобы вырезать из фильтровальной бумаги кружок для воронки Бюхнера, ее накладывают на бумагу трубкой вверх и обводят карандашом кромку воронки. По полученной отметке, отступив от нее внутрь круга несколько больше толщины стенки воронки, вырезают кружок.

Уложенные на перфорированную перегородку кружки фильтровальной бумаги не должны находить на стенки воронки, их располагают от последних примерно на 1 мм. Кружки смачивают чистой водой, после чего они плотно прилегают к перегородке с отверстиями. При необходимости края фильтра прижимают полимерным цилиндриком или стеклянной палочкой к перегородке. Затем воронки с колбой Бунзена *4* присоединяют к

водоструйному насосу (см. рис. 258) при помощи резинового шланга 5, немного открывают его и убеждаются в отсутствии под кружками воздушных полостей пузырьков. Только после такой проверки, не выключая водоструйного насоса, в центральную часть фильтра наливают по стеклянной палочке суспензию, равномерно распределяя ее по всей площади фильтра. Если осадок рыхлый, то его слегка уплотняют стеклянной палочкой с плоской лопаточкой. Отсасывание прекращают, когда в колбу Бунзена перестает поступать из осадка на фильтре жидкость (фильтрат). Сначала отсоединяют от водоструйного насоса колбу Бунзена, сняв с ее тубуса резиновый шланг 5 или закрыв кран, находящийся на шланге, а затем выключают насос. Колбу Бунзена присоединяют к водоструйному насосу только через предохранительную склянку (см. рис. 29).

Бюхнер (Бухнер) Эдуард (1860 – 1917) – немецкий химик-органик, лауреат Нобелевской премии.

Если при фильтровании тонкой суспензии образуется мутный фильтрат, то его еще раз пропускают через тот же фильтр, что позволяет очистить фильтрат и сильнее уплотнить осадок на фильтре. Иногда эту операцию повторяют 2 – 3 раза, пока фильтрат не станет прозрачным.

В процессе фильтрования водоструйный насос можно периодически отключать, так как вакуум в колбе Бунзена и предохранительной склянке сохраняется достаточно долго. Для этого между насосом и предохранительной склянкой помещают трехходовой кран (см. рис. 36), при помощи которого перед отключением насоса перекрывают вакуум и открывают сообщение насоса с атмосферным воздухом. Трехходовой кран нужен и для того, чтобы регулировать в начале фильтрования скорость отсасывания воздуха и не создавать сильного разряжения в колбе Бунзена, которое может вызвать прорыв фильтра.

Уровень жидкости в колбе Бунзена во время фильтрования не должен доходить до бокового отростка. По мере ее накопления колбу периодически опорожняют, предварительно отключив трехходовым краном насос и сняв воронку Бюхнера с осадком. Снятую воронку не кладут на стол, а ставят в вертикальном положении в фарфоровый стакан или в кольцо лабораторного штатива.

Воронку Гирша (см. рис. 200, *в*) применяют для вакуумного фильтрования небольших количеств суспензии. Для сбора фильтрата в колбу Бунзена помещают под эту воронку пробирку 6. Собирают фильтрат только тогда, когда он необходим для последующих операций синтеза или анализа или когда содержит ценные или ядовитые вещества.

Недостатком воронок Бюхнера и Гирша является их непрозрачность, так как их готовят из фарфора. Непрозрачность затрудняет контроль за процессом фильтрования и чистотой поверхности воронок при их мытье (см. разд. 2.9). Поэтому некоторые фирмы производят стеклянные воронки Бюхнера и Гирша. Отверстия у таких воронок часто имеют щелевидную форму.

Гирш Роберт (1856 – 1913) – немецкий химик-практик, фабрикант.

Если после фильтрования осадок нужно перед взвешиванием высушить при температуре 130 – 150 °С и даже слегка прокалить до 300 – 400 °С, то применяют фарфоровые тигли Гуччи *1* (см. рис. 200, *б*), имеющие фарфоровое дно *2* с отверстиями и с такими же отверстиями фарфоровую вставную круглую пластинку *6*. Фильтрующим материалом для тиглей Гуччи является асбестовое волокно *3* или кварцевая вата.

Гуччи Пьетро (1853 – 1923) – итальянский химик-органик.

Чтобы создать в тигле Гуччи фильтрующий слой *3* из асбестового волокна, асбестовую массу взмучивают в склянке для хранения (см. разд. 1.5) и выливают небольшую часть в тигель, дают стечь воде через воронку *5*, в которой закрепляют тигель при помощи широкого резинового кольца *4*. Затем включают водоструйный насос и стеклянной палочкой с отогнутой лопаточкой уплотняют массу на перфорированном дне тигля. Если нужно, то добавляют еще часть взмученной асбестовой массы до толщины слоя в 2 – 3 мм. Затем сверху этого слоя укладывают пористый фарфоровый кружок *6*, слегка прижимают его к асбестовому слою и снова наносят тонкий слой асбеста, чтобы он полностью закрыл фарфоровый кружок.

После этого пропускают через слои асбеста чистую воду, используя водоструйный насос, пока фильтрат не будет совершенно прозрачным. Тигель с асбестовым слоем сушат при нужной для опыта или анализа температуре, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Только после этих операций тигель Гуччи применяют для фильтрования.

Прокаливание осадков в тиглях Гуччи рассмотрено в разд. 7.2.

Стеклянные фильтры – это проточные сосуды и трубки с вплавленными пластинками из пористого стекла с различным размером пор (см. разд. 1.5). Они могут иметь (рис. 201) форму тиглей (*а*), обычных воронок (*б*), воронок со шлифом (*в*), воронок (*г*) для обычных колб со стандартным шлифом, различных трубок (*д*).

Стеклянные фильтры применяют только для фильтрования под вакуумом. Тигли с пористой стеклянной пластинкой вставляют перед фильтрованием в стеклянную воронку при помощи

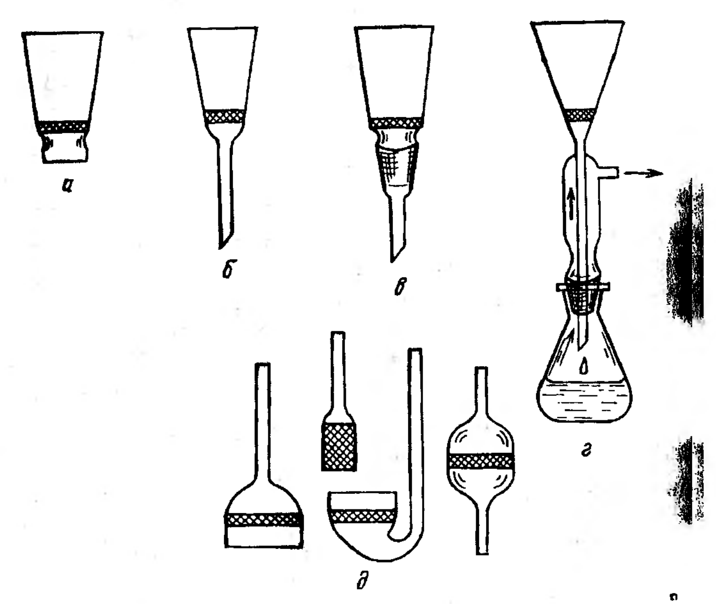


Рис. 201. Воронки с пористой стеклянной пластинкой: тиглеобразные (*а*), обычные (*б*), со шлифом (*в*), с вакуумным отсосом (*г*) и трубчатые (*д*)

резинового кольца *4* (см. рис. 200, *б*). Воронки с ножкой (рис. 201, *б*) закрепляют в колбе Бунзена в резиновой или полимерной пробке. Воронки со шлифом (рис. 201, *в*) можно использовать только вместе с колбами Бунзена, имеющими пришлифованное горло.

Назначение стеклянных фильтров самое различное. Экспериментатор выбирает тот тип фильтра, который больше подходит для решаемой им задачи. Например, устройства со стеклянным фильтром (рис. 201, *д*) применяют для подачи газа в реактор (см. рис. 234, *а*) или в качестве барботеров (см. рис. 187, *в* и рис. 211, *а*) и фильтров для удаления аэрозолей из газов (см. рис. 240, *а*) или маточного раствора из суспензии методом сифонирования (рис. 202, *а*). Фильтры в виде тиглей (см. рис. 201, *а*) используют в аппаратах Сокслета (см. рис. 223, *а*) и т. д.

При сифонировании маточного раствора из сосуда *3* от отстоявшейся твердой фазы фильтр *4* (см. рис. 202, *а*) опускают в сосуд *3*, при этом кран *7* должен быть закрыт, а фторопластовый поршень *5* опущен донизу. Затем поднимают поршень и засасывают жидкость в стеклянную трубку *6*, после чего открывают кран и дают стечь нужному количеству жидкости. Остатки жидкости из фильтра *4* удаляют опусканием поршня при закрытом кране. Для взмучивания осадка включают магнитную мешалку *1 – 2*.

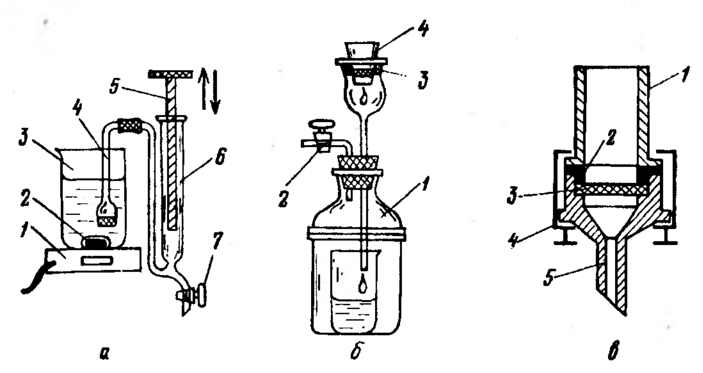


Рис. 202. Установки для фильтрования с сифонированием (*а*), со сбором фильтрата (*б*) и прибор со сменными стеклянными фильтрами (*в*)

Если в процессе работы необходимо без потерь собрать фильтрат, то вместо склянки Бунзена применяют прибор, состоящий из толстостенного стеклянного стакана с пришлифованной крышкой *1* (рис. 202, *б*). Через кран *2* прибор присоединяют к склянке Салюцо – Вульфа (см. рис. 29) и водоструйному насосу (см. рис. 258). Тигель *4* с пористым стеклянным фильтром закрепляют в воронке при помощи резинового кольца *3*.

Когда в лаборатории есть набор стеклянных пластинок-фильтров (см. разд. 1.5), удобнее применять для фильтрования под вакуумом сборную воронку (рис. 202, *в*). В воронку вставляют в зависимости от крупности частиц суспензии нужный пористый фильтр *3*, прижимаемый к воронке резиновой шайбой *2* и стаканом *1* при помощи струбцины *4*. После окончания фильтрования снимают стакан *1* с резиновой шайбой, извлекают пористый фильтр *3* с осадком, поднимая его стеклянной палочкой, вводимой через воронку *5* под фильтр. Затем высушивают осадок вместе с фильтром, после чего пересыпают осадок в бюкс для дальнейшего использования.

Пластинку-фильтр проще промыть от остатков твердой фазы, чем тигель или воронку.

Иногда необходимо фильтрат в процессе фильтрования обработать каким-либо твердым реагентом. В этом случае применяют фильтрующую колонку (рис. 203, *а*), верхняя часть которой наполнена крупнозернистым реагентом, размещаемым на перфорированном диске *4*. Колонка имеет пришлифованный конус *5* для тигля *1* с пористой стеклянной пластинкой. Трубка *3* служит для подсоединения колонки к вакуумной системе.

Фильтрование через стеклянный пористый фильтр под вакуумом и одновременно под небольшим давлением инертного газа проводят, применяя сосуд *2* (рис. 203, *б*). Верхняя головка *1* та-

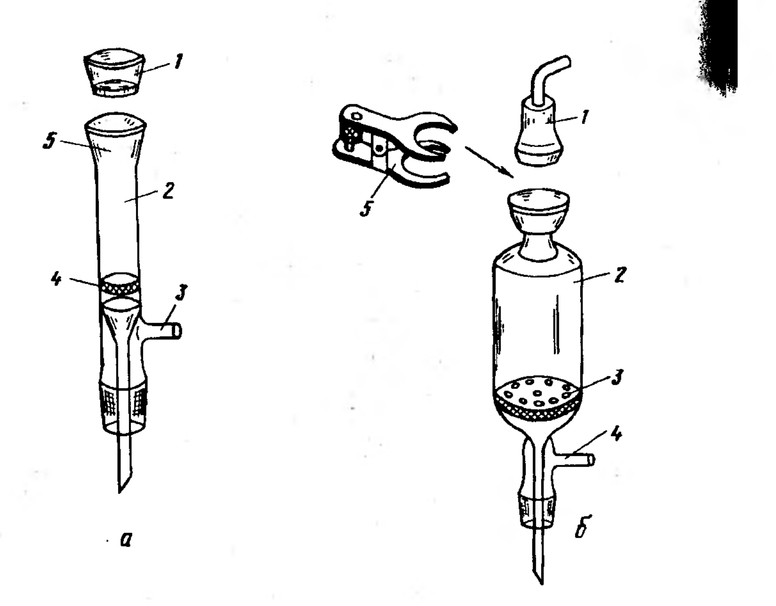


Рис. 203. Устройство фильтрующей колонки (*а*) и сосуда для фильтрования в токе инертного газа (*б*)

кого сосуда имеет сферический шлиф, плотно удерживаемый винтовым зажимом *5*. Через трубку головки *1* в сосуд подают инертный газ. После окончания фильтрования для высушивания осадка на фильтре *3* через ту же головку подают нагретый инертный газ. Через трубку *4* сосуд сообщается с водоструйным насосом (см. рис. 258).

После работы стеклянные фильтры очищают, пропуская через пористую пластинку поток чистой воды в направлении, обратном фильтрованию. Если поры фильтра после такой операции останутся забитыми частицами осадка, их удаляют при помощи реагентов, превращающих частицы в растворимые соединения. Например, оксиды и гидроксиды *p*- и *d*-элементов удаляют из пор фильтра нагретой разбавленной хлороводородной кислотой, галогениды серебра – водным раствором аммиака или тиосульфата натрия, органические вещества – хромовой смесью (см. разд. 2.9).

При фильтровании под вакуумом все сосуды по сбору фильтрата надо оборачивать полотенцем или прочной полимерной сеткой, предохраняющими исследователя от осколков стекла, которые могут появиться при разрыве сосудов атмосферным давлением. Работу с сосудами, находящимися под вакуумом, по той же причине рекомендуют проводить только в защитных очках.

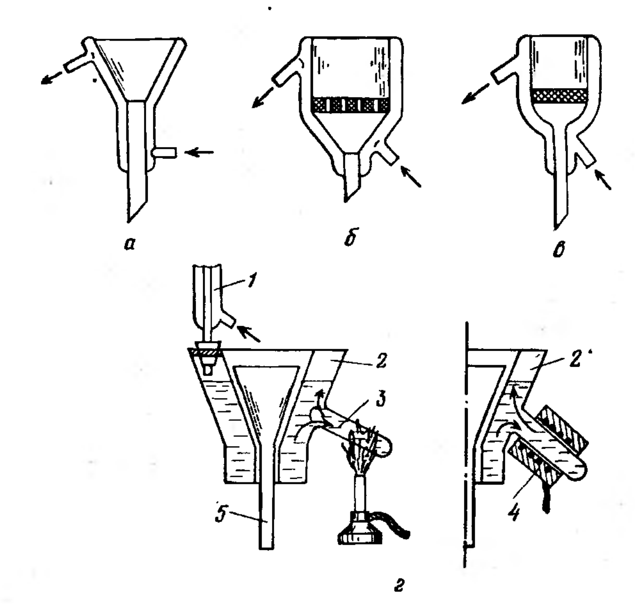


Рис. 204. Воронки для горячего фильтрования: обычная (*а*), Бюхнера (*б*), со стеклянным фильтром (*в*) и металлическая (*г*)

Фильтрование при нагревании или фильтрование горячих растворов проводят преимущественно с использованием воронок с рубашками (рис. 204). Через рубашки пропускают теплоноситель с определенной температурой из термостата (см. разд. 5.10). Если нужен нагрев до 80– 90 °C, то рубашку воронки присоединяют к водяному парогенератору (см. рис. 165), причем пар вводят через верхний тубус рубашки.

Нагретую суспензию фильтруют также при помощи металлической воронки *2* (рис. 204, *г*), в которую помещают стеклянную воронку *5*. В металлической рубашке во время фильтрования кипит жидкость, нагреваемая в отростке *3*, а пар конденсируется в обратном холодильнике *1*. Отросток нагревают либо газовой горелкой, либо съемным электронагревателем *4*. В зависимости от температуры, необходимой для фильтрации, в рубашку заливают ту или иную жидкость (см. разд. 6.1).

Вместо воронок с рубашками применяют воронки, на поверхность которых нанесена токопроводящая прозрачная пленка (см. разд. 6.5). Некоторые экспериментаторы закрепляют на боковой поверхности воронки Бюхнера электрическую спираль при помощи асбестовой теплоизоляции (см. разд. 6.5). Такая тепловая рубашка с регулируемой температурой нагрева удобней в эксплуатации, чем рубашки с проточной или кипящей жидкостью.

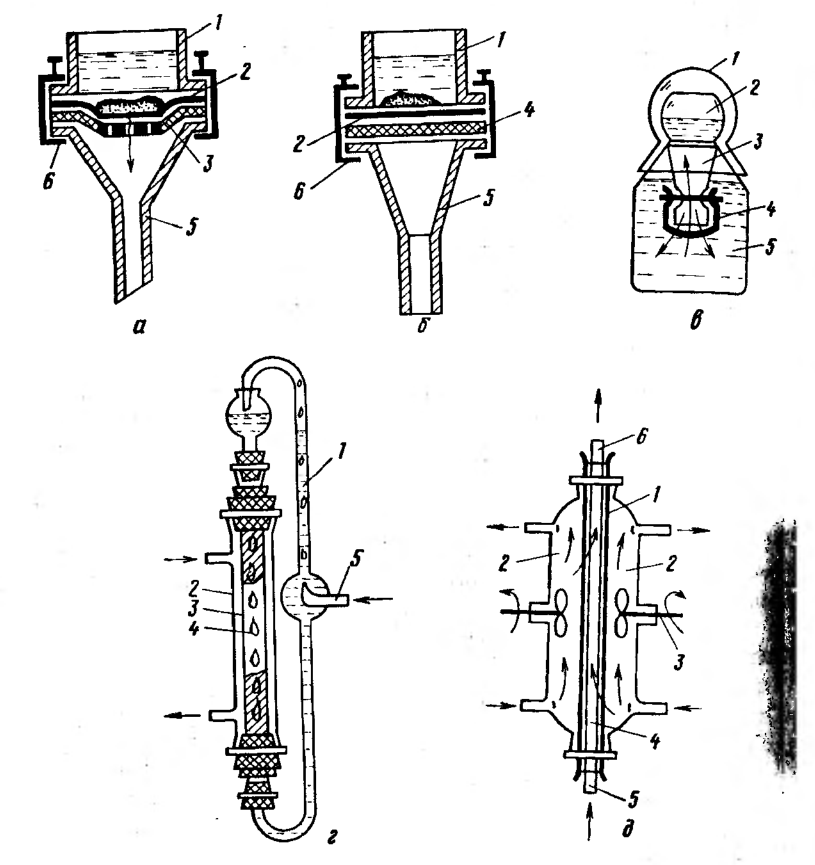


Рис. 205. Приборы для фильтрования Зигмонди (*а*) и Гольдмана (*б*). Диализаторы Грэма (*в*), трубчатый (*г*) и пластинчатый (*д*)

Ультрафильтрование используют для отделения образующихся в жидкости коллоидных или мелкодисперсных твердых фаз с размером частиц от 0,2 до 1,0 мкм, а также студенистых осадков. Ультрафильтрование чаще всего проводят под вакуумом с применением ультрафильтров (см. разд. 1.5).

В фарфоровой воронке Зигмонди (рис. 205, *а*) ультрафильтр *2* укладывают на пористую фарфоровую тарелку *3* и сверху устанавливают фарфоровый стакан *1*, плотно прижимаемый к фильтру струбцинами *6*. Воронку *5* соединяют через резиновую пробку с колбой Бунзена.

Почти такое же устройство имеет стеклянная воронка Гольдмана (рис. 205, *б*). В ней ультрафильтр *2* укладывают на пористый стеклянный диск *4*, а сверху устанавливают стакан *1* с бортиком, который скрепляют с воронкой *5* струбциной *6*.

Зигмонди (Жигмонди) Рихард Адольф (1865 – 1929) – австрийский физико-химик, лауреат Нобелевской премии.

Гольдман Александр Генрихович (1884 – 1950) – русский физик.

Ультрафильтрование выгоднее дистилляции, экстракции или хроматографического разделения из-за простоты приборов и низкой стоимости операции разделения. Ультрафильтрование особенно удобно при выделении из раствора небольших количеств термически и химически неустойчивых веществ, таких как комплексные соединения, лекарственные и биологические препараты.

Если в стакан *1* (см. рис. 205, *б*) вставить пробку с трубкой, присоединенной к небольшому компрессору или баллону со сжатым азотом, создающими давление 3,0 – 10,0 МПа для ацетатцеллюлозной мембраны *2* (см. разд. 1.5), то ультрафильтрация превращается в *диализ под давлением (пьезодиализ)*. Надо только, чтобы со стороны трубки *5* мембрана омывалась растворителем. Ацетатцеллюлозная мембрана работает без разрушения в области pH = 4,5 – 5,0 и температуре раствора не выше 50 °С. Диализируемый раствор не должен содержать $ZnCl_2$, тетраоксохлоратов, спиртов, кетонов и амидов. вызывающих набухание мембраны и ее пластификацию.

Напомним, что *диализ* – процесс разделения растворенных веществ вследствие их неодинаковой диффузии через мембрану (см. разд. 1.5). Диализ может облегчить проведение реакций, в которых одним из продуктов является вода.

Наиболее простой диализатор (рис. 205, *в*) Грэма состоит из сосуда *2* с очищаемым раствором *3*, имеющим внизу закрепленную мембрану *4*, погруженную в воду *5* или другой растворитель. Сосуд *2* сверху закрыт пришлифованным колпаком *1*.

Грэм Томас (1805 – 1869) – английский химик, один из основателей коллоидной химии. Он ввел в 1864 г. в употребление термины "золь" и "гель".

Диализатор Грэма – малопроизводительное, хотя и простое устройство. Более эффективным диализатором является трубчатый с циркулирующим раствором (рис. 205, *г*). Мембрану для такого диализатора отливают, погружая гладкую чистую стеклянную трубку, закрытую с двух концов, в раствор, содержащий ацетат целлюлозы или нитроцеллюлозы (см. разд. 1.5). После испарения растворителя между пленкой мембраны и стеклом пропускают воду для отслаивания мембраны, а затем осторожно мембрану стягивают с трубки. Полученную пленку *3* надевают на перфорированную стеклянную трубку *4* с щелевыми прорезями. В таком диализаторе раствор макромолекулярного соедине-

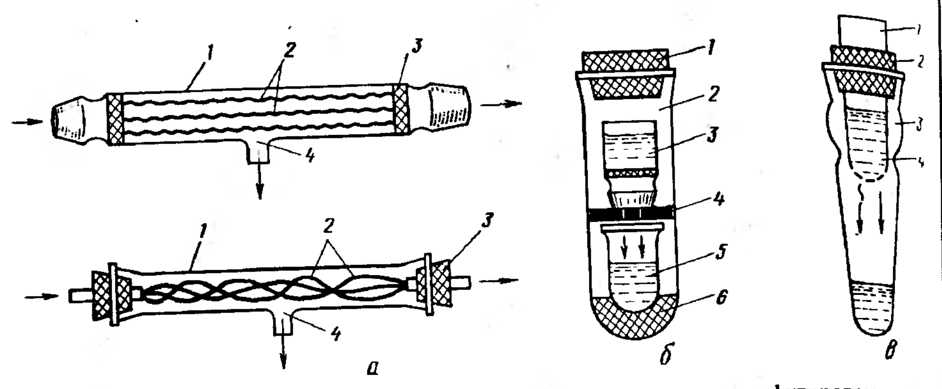


Рис. 206. Трубчатые ультрафильтры (*а*), пробирки для центрифугирования с вставным тиглем (*б*) и с вставной пробиркой (*в*)

ния, из которого удаляют примесь электролитов, циркулирует при помощи эрлифта *1* (через трубку *5* подают воздух, см. разд. 8.2), а мембрана снаружи в рубашке *2* омывается чистой водой, в которую и переходит электролит (*пермеат*) из раствора.

В приборе с пластинчатыми мембранами *1* (рис. 205, *д*), зажатыми между камерами *2* и перфорированными полипропиленовыми пластинками *4*, очищаемый раствор поступает в камеры *2* с мешалками *3*, а растворитель – через трубку *5*, омывая мембраны. Пермеат выходит сверху через трубку *6*.

В приборе с полыми волокнами *2* из полиакрилонитрила (рис. 206, *а*) очищаемый раствор протекает внутри волокон, закрепленных в пробке *3* из эпоксидной смолы или заполимеризованной силоксановой резины. Слева в трубку *1* поступает очищаемый раствор, а справа выходит освобожденный от электролитов или молекул с небольшими размерами. Пермеат удаляется через боковую трубку *4*. Волокна мембраны могут быть прямыми и спиралевидными. Количество волокон в пучке зависит от условий эксперимента и производительности прибора. Подобные ультрафильтры выпускают фирмы "Дауквекс" (США), "Монсанто" (Италия) и некоторые другие.

Центрифугирование суспензий применяют для отделения твердой фазы от жидкости в тех случаях, когда обычное фильтрование такой возможности не предоставляет, а соприкосновение ультрафильтров с жидкой средой приводит к их разрушению. Центрифугирование с успехом применяют для отделения твердых частиц от вязких сред и нагретых жидкостей.

Конструкции центрифуг могут быть самыми различными с разным числом оборотов ротора. В этой книге они не рассматриваются.

Для центрифугирования используют конические пробирки (см. рис. 30), вставляемые в металлические гильзы или стаканы центрифуг. Пробирки всегда вставляются попарно во избежание децентровки вала центрифуги, и поэтому они должны иметь одинаковую массу.

Стеклянные пробирки наполняют суспензией до половины объема, а пробирки из полимерных материалов наполняют почти доверху, если число оборотов центрифуги превышает 2000 об/мин, иначе они могут под действием центробежной силы деформироваться.

После центрифугирования жидкость сливают из пробирки в приемник или отбирают пипеткой, не затрагивая плотного осадка на дне. Затем наливают промывную жидкость, взмучивают стеклянной палочкой осадок и снова смесь подвергают центрифугированию и удалению жидкости. Эту операцию повторяют нужное число раз, после чего осадок извлекают из пробирки маленькой стеклянной палочкой и помещают в бюкс, который ставят в вакуум-эксикатор (см. разд. 2.3) для окончательного высушивания. Иногда высушивание осадка проводят, не вынимая его из пробирки (см. разд. 7.2).

В некоторых случаях процесс фильтрования проводят непосредственно в центрифужных пробирках во время их вращения. В частности, в пробирку с пробкой *1* (рис. 206, *б*) вставляют сначала приемник фильтрата *5*, затем диск *4* с отверстиями, на который ставят тигель *3* с пористым дном, и заполняют его суспензией, после чего помещают в центрифугу с числом оборотов не более 2000 об/мин. Пробирка *5* опирается на резиновую прокладку *6*.

Вместо этого сравнительно громоздкого сооружения предложено в центрифужную пробирку *3* вставлять коническую пробирку *1* с пористым дном *4* (рис. 206, *в*). Между пробирками помещают резиновое кольцо *2*. Однако оно не всегда удерживает пробирку *1* от смещения и заклинивания, приводящему иногда к разрушению центрифужной пробирки *3*.

9.5. Промывание осадков

Промывание осадков проводят для удаления остатков жидкой фазы, содержащейся в порах, на поверхности и в каналах частиц. Количество остающейся после фильтрования жидкости в осадке зависит от его гранулометрического состава и способа разделения твердой и жидкой фаз. Чем меньше размер частиц осадка, тем больше их удельная поверхность ($м^2/г$) и тем значительнее количество остающейся жидкости, приходящееся на единицу массы осадка.

Экспериментальные данные показывают, что наилучшее удаление жидкой фазы происходит при центрифугировании суспензий: остаток жидкости в этом случае колеблется от 1 до 3% от массы осадка. При вакуумном фильтровании остаток жидкости в осадке возрастает до 2 – 5%, а при обычном фильтровании – до 15 – 25%.

Включения жидкости в осадке промыванием полностью удалить невозможно. Часть раствора захватывается частицами в процессе образования осадка и входит в их внутренний объем.

Существует два способа промывания осадка: декантация и промывание на фильтре. Обычно сначала проводят декантацию, а уже затем промывание на фильтре.

Декантация – это сливание жидкости (*маточного раствора*) с отстоявшегося осадка. Если декантацию проводят при нагревании, не доводя суспензию до кипения, то ее называют *дигерированием*. Для декантации применяют специальные колбы и стаканы (см. рис. 16, *ж*). К осадку, подлежащему промыванию декантацией, добавляют промывную жидкость, взбалтывают или перемешивают стеклянной палочкой (механической, магнитной мешалками, см. разд. 9.2). Затем суспензии дают отстояться и осветленную жидкость осторожно сливают с осадка на фильтр по стеклянной палочке (см. выше), но так, чтобы осадок остался в сосуде. К оставшемуся осадку снова добавляют промывную жидкость в небольшом количестве и операцию декантации или дигерирования повторяют, проверяя каждый раз качественной реакцией присутствие в сливаемой жидкости удаляемого вещества.

Как только качественная реакция даст отрицательный результат, осадок с последней порцией промывной жидкости переносят на фильтр способом, описанным в разд. 9.4.

При гравиметрическом анализе в сосуде после перевода осадка на фильтр не должно остаться ни одной визуально обнаруживаемой частицы. Одиночные частицы удаляют при помощи стеклянной палочки, на одном конце которой надет кусочек резинового или полиэтиленового шланга, выступающего с конца палочки на 1 – 2 мм. Этим концом собирают частицы и смывают их на фильтр промывной жидкостью из промывалки (см. рис. 31).

При промывании осадка декантацией надо заранее знать растворимость вещества осадка в промывной жидкости и в соответствии с растворимостью определить порции и их число, чтобы избежать значительной потери части осадка при промывании. Поэтому часто промывание осадка декантацией проводят концентрированным, почти насыщенным раствором вещества, образующим осадок.

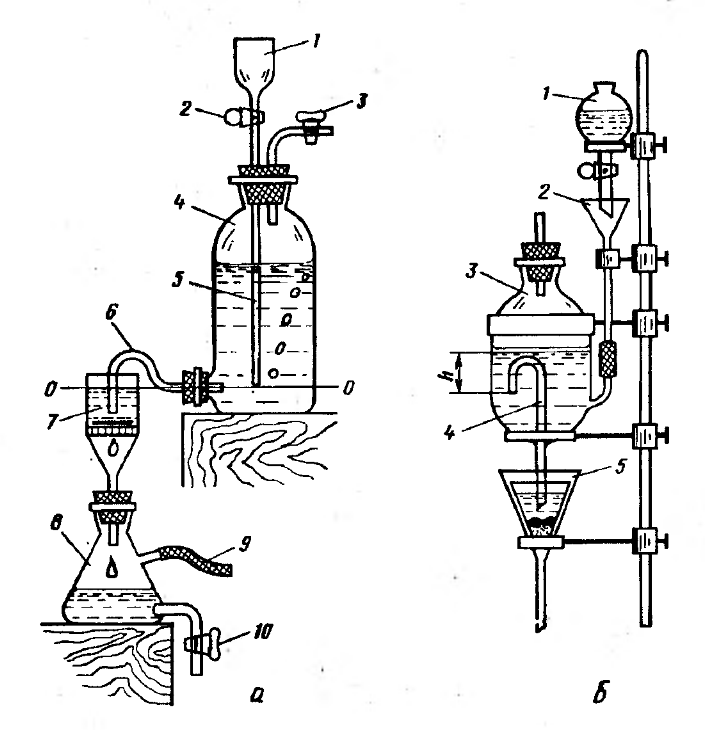


Рис. 207. Установки для автоматического (*а*) и полуавтоматического (*б*) промывания осадков на фильтре

Эффективность промывания осадка декантацией обусловлена тем, что частицы осадка разобщены и перемещаются в промывной жидкости.

Промывание осадка на фильтре является конечной операцией фильтрования. Промывание ведут небольшими порциями промывной жидкости, наливая ее столько, чтобы она полностью покрыла слой осадка. Новую порцию промывной жидкости не добавляют, пока полностью не будет отфильтрована предыдущая.

Если используют гладкий конический фильтр (см. рис. 197), то обращают внимание на промывание края фильтра, нанося на его кромку по каплям промывную жидкость.

Когда осадок практически нерастворим в промывной жидкости, например осадок диоксида кремния SiO_2 или оксида алюминия Al_2O_3 в воде, прибегают для более полного удаления примесей с промывной жидкостью к автоматическому и полуавтоматическому промыванию осадка (рис. 207).

Автоматический прибор (рис. 207, *а*) работает по принципу сосуда Мариотта (см. рис. 151). Перед заполнением сосуда *4*

промывной жидкостью на его сифон *6* надевают резиновый колпачок (на рисунке не показан). После заполнения сосуда (через воронку *1* при открытых кранах *2* и *3*) закрывают краны *2* и *3*. Затем наполняют воронку Бюхнера *7* суспензией, включают водоструйный насос (см. рис. 258), подсоединенный к резиновому шлангу *9* через предохранительную склянку, и отфильтровывают жидкость в колбу Бунзена *8*. После этого, не снимая колпачок с сифона *6*, открывают кран *2* и через кран *3* отсасывают немного воздуха из сосуда *4*, пока не появится несколько пузырьков воздуха у нижнего конца трубки *5*. Затем кран *3* закрывают, с сифона *6* снимают колпачок и погружают нижний конец сифона в воронку Бюхнера *7*, предварительно налив в нее промывную жидкость. Уровень жидкости должен находиться выше нижнего среза сифона *6*. Этот уровень будет постоянно поддерживаться вытекающей из сосуда *4* промывной жидкостью, если нижний срез трубки *5* и поверхность жидкости в воронке Бюхнера будут находиться на одном уровне 0 – 0. Фильтрат из колбы Бунзена *8* периодически удаляют через нижний спуск *10*, переключая на это время трехходовой кран шланга *9* с вакуума на атмосферу.

Другой прибор (рис. 207, *б*) работает полуавтоматически. Как только промывная жидкость из воронок *1* и *2* попадет в сосуд *3*, и уровень ее достигнет колена сифона *4*, последний начнет спускать ее слой *h* в воронку для фильтрования *5*. После этого надо снова заполнить жидкостью сосуд *3* из воронки *1*. Изменяя значение *h* и диаметр сифона, можно влиять на количество промывной жидкости, поступающей на фильтр воронки *5* за один прием. При промывании кончик правого длинного колена сифона *4* не должен соприкасаться с фильтром.

9.6. Кристаллизация веществ из растворов

Кристаллизация вещества из раствора – это процесс перехода растворенного вещества из жидкой фазы в кристаллическую. Обычно он сопровождается появлением множества мелких монокристаллов, поэтому носит название *массовой кристаллизации*.

Массовая кристаллизация вызвана одновременным возникновением в пересыщенном растворе многих центров кристаллизации, что может происходить при охлаждении раствора (кривая *1*, рис. 208) либо при его нагревании (кривая *2*) в зависимости от знака изменения энтальпии ΔH растворения вещества в конкретном растворителе.

Массовую кристаллизацию можно вызвать не только изменением температуры раствора, но и удалением части растворителя при выпаривании раствора или введением другого растворителя (высаливание).

При массовой кристаллизации вещества из раствора происходит перераспределение примесей между остающейся жидкой фазой (фильтратом, маточным раствором) и кристаллами. Примеси либо накапливаются в маточном растворе, либо в кристаллах (кристаллизанте). Встречаются случаи, когда они почти равномерно распределяются между твердой и жидкой фазами и очистки кристаллов не происходит.

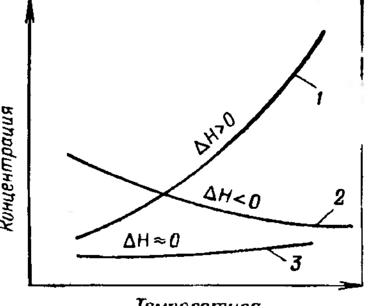


Рис. 208. Кривые растворимости веществ:

1 – растворимость увеличивается с ростом температуры; *2* – уменьшается; *3* – мало изменяется (ΔH – изменение энтальпии процесса растворения)

Распределение примеси В между фазами зависит (если кристаллы – твердый раствор) от значения концентрационной константы равновесия:

$$D_B = x_T(B)c_m(A)/x_T(A)c_m(B), \quad (9.11)$$

где D_B – константа равновесия; $x_T(B)$ и $x_T(A)$ – молярные доли примеси В и кристаллизующегося вещества А в твердом растворе; $c_m(B)$ и $c_m(A)$ – моляльности тех же компонентов в жидкой фазе (см. разд. 9.1).

Когда $D_B << 1$, происходит накопление примеси В в жидкой фазе, при $D_B > 1$ примесь В переходит преимущественно в кристаллы. Если же $D_B \approx 1$, то кристаллизация вещества из раствора с целью его очистки от примеси В бесполезна, примесь не будет накапливаться ни в одной из равновесных фаз. Поэтому перед применением кристаллизации вещества из раствора для очистки его от той или иной примеси следует знать значение D_B, табличное или установленное экспериментально.

Кристаллизация вещества приводит к существенному понижению концентрации только той примеси в кристаллах, которая не образует с выделяющейся твердой фазой твердых растворов и обладает большей растворимостью по сравнению с основным веществом. Удаляемые примеси при кристаллизации не должны образовывать насыщенных растворов (см. разд. 9.1).

Если кристаллизация вещества вызвана понижением температуры раствора, то ее называют *изогидрической*, поскольку в этом процессе количество растворителя не изменяется. Если же массовую кристаллизацию проводить за счет частичного удаления растворителя путем выпаривания раствора, то это будет *изотермическая* кристаллизация, так как выпаривание насыщенного раствора происходит при постоянной температуре кипения. Наконец, кристаллизация малорастворимого вещества может происходить при химическом взаимодействии двух или более растворенных веществ. Тогда ее называют *химической кристаллизацией, или осаждением* вещества.

Известно много конструкций лабораторных кристаллизаторов. Ниже приведены только наиболее простые и часто применяемые.

Изогидрическую кристаллизацию осуществляют в лабораториях самым простым способом – в химических стаканах с мешалкой после предварительного упаривания раствора до появле-

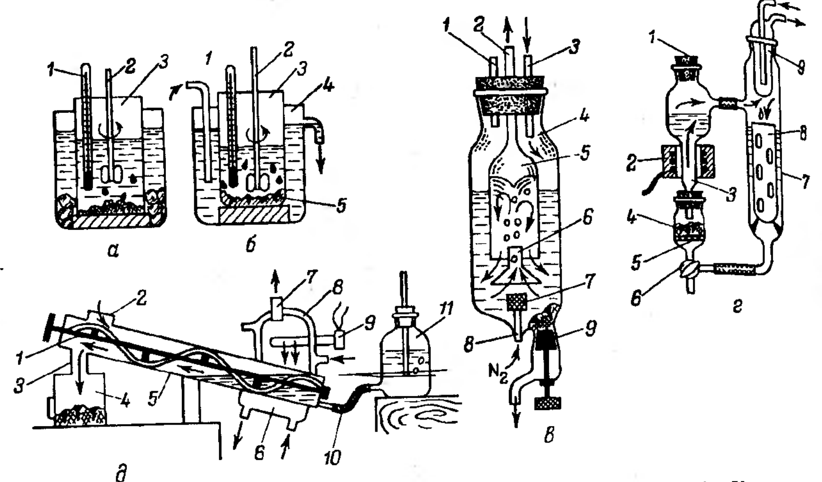


Рис. 209. Кристаллизаторы: с мешалкой (*а, б*), барботажный (*в*), Чернова - Ковзуна (*г*) и Стёпина – Гойхраха (*д*)

ния на поверхности жидкости небольшой корки мелких кристаллов. Обычно стакан *3*, снабженный термометром *1* и мешалкой *2*, с насыщенным раствором погружают либо в ванну (рис. 209, *а*) с охлаждающей смесью, либо в сосуд *4* (рис. 209, *б*) с проточной водопроводной водой. Для контроля за конечной температурой кристаллизации, если это необходимо, в стакан помещают термометр *1*. По окончании кристаллизации стакан извлекают из ванны и кристаллы *5* отфильтровывают от маточного раствора на воронке Бюхнера (см. рис. 200, *а*) или другом фильтрующем устройстве.

Чтобы избежать образования мелких кристаллов, мешалку *2* или циркуляцию охлаждающей жидкости включают спустя некоторое время после помещения стакана с нагретым раствором в охлаждающую среду.

Инкрустации на стенках стакана в большинстве случаев не образуются. Появившаяся корочка кристаллов, приставших к стенке стакана, легко снимается стеклянной палочкой после временной остановки мешалки.

Кристаллы, растущие при перемешивании раствора во взвешенном состоянии, захватывают меньшее количество маточного раствора и получаются более чистыми, чем при кристаллизации без перемешивания.

Для получения более или менее однородных по размеру кристаллов применяют барботажный кристаллизатор непрерывного или периодического действия (рис. 209, *в*). Он состоит из широкого стеклянного или полимерного сосуда *4* и циркуляционной трубки *5*, закрепленной в пробке сосуда. Для перемешивания и охлаждения нагретого раствора, поступающего в кристаллизатор через трубку *3*, снизу через трубку *8* подают азот из баллона. Азот проходит стеклянный пористый фильтр *7* и разбивается на мельчайшие пузырьки, попадающие через направляющую трубку *6* в циркуляционную трубку *5*. Нагретый раствор, соприкасаясь с азотом, охлаждается и выделяет кристаллы. Частично кристаллизация происходит и за счет некоторого испарения растворителя, пар которого уносится вместе с азотом через трубку *2*. Крупные кристаллы осаждаются и выводятся в виде суспензии через клапан *9* на фильтр. Мелкие же кристаллы захватываются циркулирующим раствором снова в трубку *5*, где продолжают расти и, достигнув определенного размера, опускаются на дно кристаллизатора. В растворе, находящемся между корпусом сосуда *4* и циркуляционной трубкой, кристаллизация практически не происходит, так как сюда поступает предварительно нагретый раствор. Иногда в верхней части трубы *5* делают отверстия для слива суспензии в кольцевое пространство между корпусом и трубой. Кристаллизатор сообщается с атмосферой через трубку *1*.

Изотермическую кристаллизацию проводят в установках, позволяющих упаривать растворы. В частности, в лабораторном кристаллизаторе Чернова – Ковзуна (рис. 209, *г*) растворитель многократно испаряется и конденсируется. Кристаллизация вещества в этой установке происходит следующим образом. В стеклянную колонку *7* помещают стеклянный перфорированный стакан *8* с веществом, требующим перекристаллизации, а в стеклянную колонку *3* заливают растворитель до середины расширенной части при открытом кране *6*, соединяющем две колонки. Растворитель должен заполнить две колонки до одного уровня. Затем, вставив пальчиковый холодильник *9* и фторопластовую пробку *1*, включают трубчатый электронагреватель *2*. Пар кипящего растворителя конденсируется на стенках холодильника и стекает в стакан с веществом, растворяя его. Раствор перетекает в колонку испарения и подвергается там кристаллизации. Образующиеся кристаллы *4* оседают на фильтрующей пластинке *5*. Обогащенный примесями раствор периодически выпускают через кран *6*. После того как почти все вещество перейдет из колонки *7* на фильтр *5*, весь раствор спускают и снимают с колонки *3* нижнюю часть с фильтром и кристаллами. Эту часть установки готовят из полипропилена или фторопласта-4.

Портативный кристаллизатор Стёпина – Гойхраха (рис. 209, д) служит для непрерывной кристаллизации с испарением растворителя. Он состоит из корпуса *5*, внутри которого размещен ленточный шнек *1*, вращающийся во фторопластовых подшипниках, установленных в торцевых стенках корпуса. Шнек вращается от приводного механизма (на рисунке не показан) с числом оборотов от 1 до 10 в минуту. Корпус и шнек готовят из нержавеющей стали или титана, а приемник кристаллов *4* – из органического стекла.

Нагревание раствора проводят при помощи ИК-излучателей *9* (см. рис. 115). Камера, в которой они находятся, имеет рубашку *8* с проточной водой, подаваемой в таком количестве, чтобы на выходе из нее температура была равной 60 – 80 °С. Нагретую воду направляют в рубашку *6*, расположенную в нижней части корпуса. Здесь она отдает теплоту на нагревание нижних слоев раствора. В кристаллизаторе поддерживают постоянный уровень раствора при помощи сосуда Мариотта *11* (см. разд. 8.1), соединенного с кристаллизатором резиновой трубкой *10*. Пар растворителя отсасывается водоструйным насосом (см. рис. 258) через трубку *7*. Воздух в корпус поступает через трубку *2*, снабженную фильтром Петрянова (см. разд. 10.3). Кристаллы, образующиеся при выпаривании раствора, переносятся шнеком в верх корпуса *5* и через трубку *3* сбрасываются в приемник *4*, откуда периодически направляются на сушку.

Режим работы кристаллизатора можно регулировать в большом диапазоне за счет изменения скорости вращения шнека и температуры ИК-излучателей.

Такие вакуум-кристаллизаторы полезны для кристаллизации веществ, растворимость которых мало изменяется с температурой или возрастает с уменьшением температуры.

При изотермической кристаллизации процессы выпаривания и кристаллизации объединены в одну операцию. Отсутствие теплопередающих поверхностей у кристаллизаторов, в которых происходит образование кристаллов, позволяет изготавливать их из коррозионно-устойчивых полимерных материалов (см. разд. 1.3), обладающих малой теплопроводностью. Надежная герметичность и высокая химическая инертность полимерных материалов позволяют в таких аппаратах проводить кристаллизацию особо чистых веществ.

К числу таких вакуум-кристаллизаторов принадлежит простой аппарат Стёпина с фторопластовым цилиндрическим корпусом *4* (рис. 210, *а*), соединенным с фторопластовым дном и крышкой при помощи резьбы (возможно и фланцевое соединение). Через штуцер *3* кристаллизатор связан с водоструйным насосом (см. рис. 258). Раствор при непрерывном перемешивании мешалкой *2* охлаждается вследствие адиабатического испарения части растворителя, на что расходуется внутренняя энергия раствора. Охлаждение идет до температуры кипения жидкой фазы при данном остаточном давлении, причем вскипание раствора происходит в объеме, а не у стенок кристаллизатора. Суспензию спускают периодически через клапан *6*, а предварительно нагретый раствор подают через штуцер *1*.

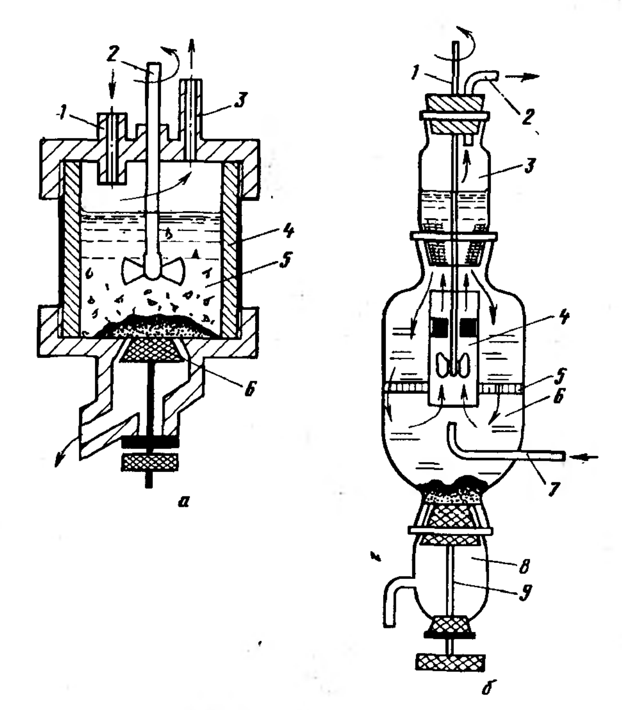


Рис. 210. Вакуум-аппараты **Степина для изотермической кристаллизации** (*а*) и фторопластово-стеклянный (*б*)

Другой тип лабораторного вакуум-кристаллизатора (рис. 210, *б*) состоит из трех частей, соединяемых при помощи шлифов: верхнего *3* и нижнего *8* сосудов, изготовленных из фторопласта-4, и среднего *6*, выполненного из стекла. Кристаллизатор снабжен мешалкой *1*, циркуляционной трубкой *4*, вставленной в перегородку *5* с отверстиями. Трубка *4* позволяет проводить кристаллизацию с получением более крупных и легче отфильтровываемых кристаллов. Нагретый раствор через трубку *7* подают под мешалку *1* циркуляционной трубки, в которой начинается кристаллизация. При выходе суспензии из трубки *4* и движении ее вниз (показано стрелками) кристаллы разделяются:

наиболее крупные оседают около клапана *9* и периодически спускаются на фильтр, а мелкие вновь засасываются в циркуляционную трубку и многократно проходят через зону пересыщения, увеличивая свои размеры. Вакуум-насос подсоединен к кристаллизатору через трубку *2*. Скорость роста кристаллов зависит от числа оборотов мешалки *1*. Сильный поток пересыщенного раствора возле граней растущих кристаллов смывает раствор, переставший быть пересыщенным, и непрерывно заменяет его свежим пересыщенным раствором.

В кристаллизаторах рассматриваемого типа происходит некоторое *истирание и разрушение кристаллов* в результате соударений с мешалкой и друг с другом. Истирание ведет к появлению новых центров кристаллизации и росту фракции мелких кристаллов, но одновременно происходит и многократная перекристаллизация вещества, освобождение кристаллов от включений маточного раствора и отдельных примесей.

Высаливание как метод кристаллизации. При добавлении к концентрированному водному раствору соли органического растворителя, смешивающегося с ним, но мало растворяющего находящуюся в растворе соль, происходит пересыщение раствора и выделение соли. В качестве *высаливателей* применяют не только органические растворители, но и кислоты, имеющие с растворенной солью общий анион. Кристаллизацию органических веществ из их растворов в органических растворителях может вызвать такой высаливатель, как вода. Известны случаи применения в качестве высаливателей газов, образующих с растворителем кислоты.

Применение высаливателей оправдано в тех случаях, когда растворимость соли в воде велика и выход кристаллов при изогидрической и изотермической кристаллизациях невелик.

Кристаллизатором при использовании высаливателей может служить обычный химический стакан с мешалкой (см. рис. 209, *а, б*), в который одновременно или последовательно вводят концентрированный водный раствор соли и органический растворитель. Для увеличения выхода кристаллов стакан дополнительно охлаждают. Если высаливателем является газ, образующий с растворителем кислоту, обладающую высаливающими свойствами, то применяют кристаллизатор барботажного типа (см. рис. 209, *в*).

Когда чистота выделяемого продукта не играет существенной роли, высаливание осуществляют, добавляя к нагретому концентрированному раствору вещества раствор высаливателя. В частности, для выделения некоторых органических веществ из их водных растворов применяют концентрированный водный раствор хлорида натрия NaCl. Это вещество выбрано в качестве высаливателя потому, что растворимость его мало зависит от температуры и можно не опасаться, что он выпадет при охлаждении раствора в осадок вместе с кристаллизантом.

Кристаллизация при помощи жидкого хладоагента. Этот способ кристаллизации связан с охлаждением концентрированного раствора выделяемого вещества путем введения в него охлажденной жидкости. Жидкий хладоагент должен быть химически инертным веществом по отношению к компонентам раствора и практически нерастворим в нем. Эффективность способа тем выше, чем больше удельная теплоемкость и ниже давление пара хладоагента в рабочей области температур.

В качестве жидких хладоагентов для водных растворов неорганических солей применяют очищенный керосин, толуол, ксилол и этилбензол.

При использовании этого способа кристаллизации необходимо хорошо диспергировать хладоагент до капель небольшого размера, большие капли могут захватывать маточный раствор и уносить его. Размер капель уменьшают до разумного предела, в противном случае наступает эмульгация, затрудняющая разделение фаз в верхней части кристаллизатора.

Непосредственный контакт капель хладоагента с раствором во много раз увеличивает межфазную поверхность, резко уменьшает сопротивление тепло- и массообмену. Кристаллизация сначала происходит на поверхности охлажденной капли хладоагента, а затем, по мере отрыва от поверхности капли мелкокристаллической фазы, распространяется на весь объем раствора.

Самый простой кристаллизатор с использованием жидкого хладоагента состоит из стакана *2* (рис. 211, *а*) с нагретым раствором, циркуляционного цилиндра *3*, под которым расположена стеклянная фильтрующая пластинка *4*, связанная с термостатом *1*. Через эту пластинку из термостата подается хладоагент, который в виде небольших капель поднимается на поверхность раствора, откуда забирается центробежным насосом термостата, а после охлаждения в термостате *1* снова подводится под циркуляционный цилиндр. Поднимаясь через слой нагретого раствора, хладоагент вызывает кристаллизацию растворенного вещества и циркуляцию образовавшейся суспензии. В верхней части стакана происходит коалесценция капель хладоагента. Подачу хладоагента регулируют краном *5*.

В сосуде *2* с мешалкой *6* (рис. 211, *б*) происходят аналогичные явления. В том и другом случае используют хладоагент с плотностью, меньшей плотности раствора. Механическая мешалка предотвращает закупорку кристаллами нижнего спуска, закрываемого клапаном *7* для периодического выпуска суспензии на фильтр.

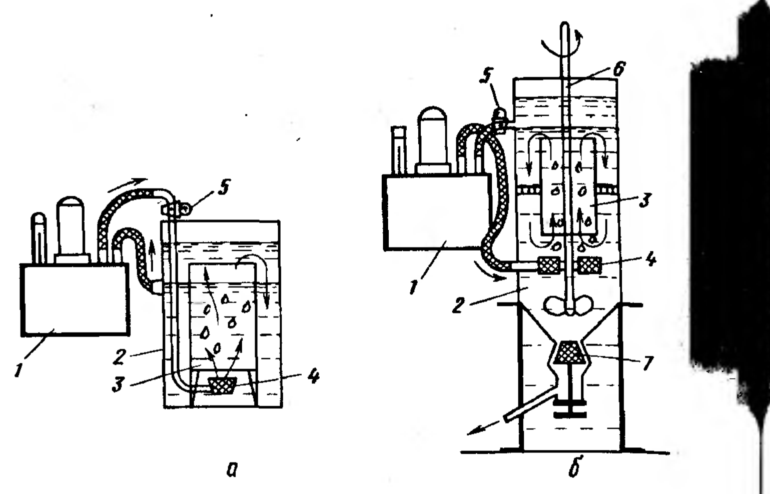


Рис. 211. Кристаллизаторы с применением жидкого хладоагента без мешалки (*а*) и с мешалкой (*б*)

Экстракционная кристаллизация напоминает по внешним признакам кристаллизацию с использованием жидкого хладоагента, непосредственно вводимого в концентрированный раствор вещества. Существенное отличие – хладоагент должен быть одновременно и экстрагентом по отношению к определенным примесям. В процессе экстракционной кристаллизации происходит накопление примесей в хладоагенте-экстрагенте в результате распределения их как между экстрагентом и водным раствором, так и между кристаллами и экстрагентом.

В экстракционной кристаллизации сочетаются два метода разделения и очистки вещества: экстракция и кристаллизация. Если их применять индивидуально, сначала экстракцию, а затем кристаллизацию, то степень очистки вещества от отдельных примесей будет меньше.

Для применения метода экстрактивной кристаллизации пригодны установки с использованием жидкого хладоагента (см. рис. 211). Их только надо дополнить узлом регенерации экстрагента и создать такие условия кристаллизации, которые уменьшили бы существенно захват экстрагента образующимися кристаллами.

Установлено, что экстрагент часто заполняет в кристаллах каналы тем более узкие, чем больше скорость роста грани кристалла, и тем более длинные, чем крупнее капля экстрагента. При малых скоростях роста кристаллов капли эмульсии полностью отталкиваются тангенциальными слоями роста, забегающими под каплю, и кристалл растет без включений экстрагента.

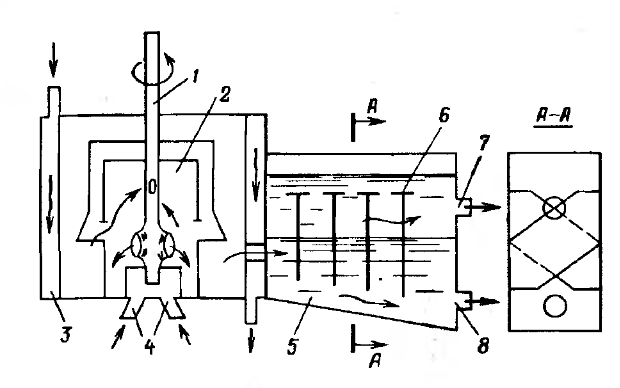


Рис. 212. Лабораторный экстрактор-кристаллизатор Степина – Колесникова

Резкое падение температуры раствора на входе в кристаллизатор (см. рис. 211, *б*) и турбулизация потока поднимающимися каплями экстрагента приводят к зарождению большого количества центров кристаллизации и образованию мелких кристаллов, накапливающихся в верхней части кристаллизатора на межфазовой границе раствор – экстрагент. На этой границе иногда образуется своеобразная "снежная шуба" из мельчайших кристаллов. Куски такой шубы отрываются и распадаются на отдельные кристаллики, опускающиеся вниз, где происходит их дальнейший рост. Крупные кристаллы, преодолевая подъемные силы экстрагента, попадают в нижнюю часть кристаллизатора, где мешалка поддерживает их во взвешенном состоянии перед выпуском на фильтр.

Чтобы части шубы не уносились с экстрагентом и примеси отделялись полнее, Степин и Колесников предложили специальный экстрактор-кристаллизатор лабораторного типа из органического стекла (рис. 212). Принцип его работы следующий. Нагретый концентрированный водный раствор очищаемого вещества и экстрагента одновременно подают через патрубки *4* в камеру смешения *2* с работающей мешалкой *1*, имеющей полую трубу с отверстиями, засасывающими и выбрасывающими жидкость (показано стрелками). Мешалка дробит экстрагент на мелкие капли. Камера смешения имеет охлаждающую рубашку *3* с проточной водой. Образовавшаяся смесь эмульсии и кристаллов выбрасывается мешалкой в отстойник *5*, где фазы разделяются на три потока: экстрагента, переходящего в верхний слой, водной фазой и кристаллов.

Для лучшего расслаивания отстойник *5* снабжен вертикальными перегородками *6*, имеющими вырезы вверху и внизу в диаметрально противоположных углах. Экстрагент через штуцер *7* идет на регенерацию и охлаждение, а кристаллы самопроиз-

вольно сползают по наклонному дну отстойника к трубке 8 с запорным краном и периодически сбрасываются на фильтр.

Колесников Алексей Алексеевич (р. 1921) – русский химик-технолог, конструктор аппаратов для экстракционной кристаллизации.

Химическая кристаллизация. Для химической кристаллизации применяют сосуды с мешалками, в которых осаждение твердой фазы из растворов происходит при их пересыщении веществом, образующимся в результате химической реакции. Реакционными кристаллизаторами считают сосуды, в которых осаждают вещество, сливая несколько растворов, содержащих взаимодействующие реагенты.

Если один из реагентов газ, то кристаллизатор называют *сатуратором*. В качестве сатуратора можно использовать барботажный кристаллизатор (см. рис. 209, *в*), в котором газ выполняет функции одновременно и мешалки, и реагента. Чтобы нижний конец трубки, подводящий газ, не забивался кристаллами, его делают в виде колокола с наклоном 9 – 12° к горизонтали.

9.7. Кристаллизация вещества из расплава

Кристаллизация вещества из расплава при неконтролируемых условиях обычно приводит к одновременному образованию массы мелких сросшихся кристаллов и затвердеванию расплава. Различают следующие виды такой кристаллизации: направленную, противоточную, в тонком слое и зонную плавку.

Направленная кристаллизация. Этот вид кристаллизации осуществляют путем перемещения зоны кристаллизации, образуемой движущимся охлаждающим устройством *2*, вдоль контейнера *6* (лодочки или запаянной ампулы), содержащего расплавленное очищаемое вещество *5* (рис. 213, *а*). В зоне кристаллизации у фронта кристаллизации *3* образуется масса мелких кристаллов *4*, которые затем срастаются в сплошную твердую фазу *1*.

Применяют направленную кристаллизацию для очистки небольших количеств относительно легкоплавких веществ. Лабораторные установки, в которых осуществляют этот процесс, очень разнообразны, но их можно свести к двум типам: к установкам с вертикально (рис. 213, *б, в*), горизонтально (рис. 213, *г*) и наклонно (рис. 213, *д*) перемещающимися контейнерами (ампулами).

Перед кристаллизацией в ампулу с одним открытым концом заливают расплав вещества, подвергаемого очистке; если необходимо, то ампулу подогревают. После того как расплав затвердеет, открытый конец ампулы вытягивают и запаивают, либо на него одевают резиновую муфту *1* с полым штоком *2* (рис. 213, *е*) для сравнительно легкоплавких веществ.

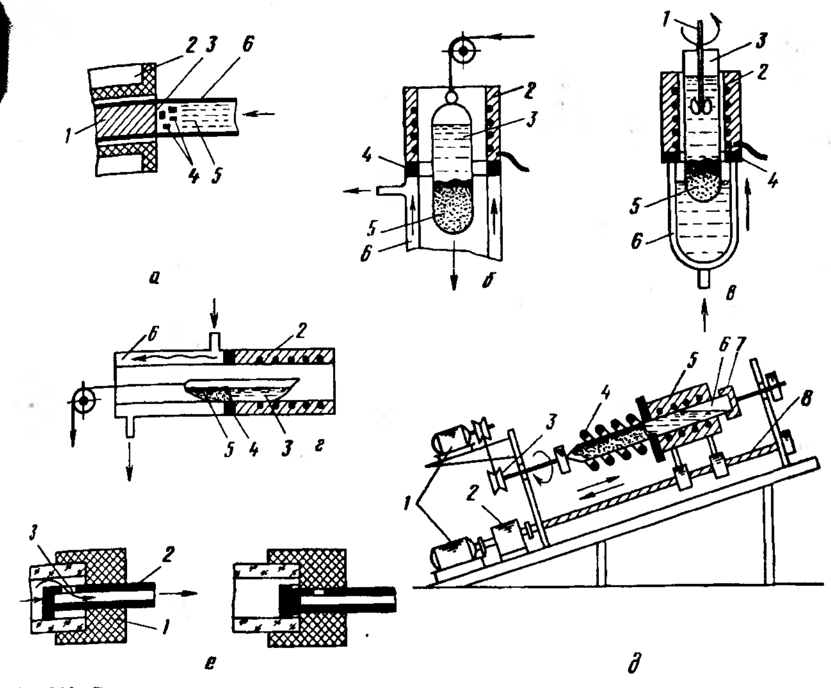


Рис. 213. Схемы установок для направленной кристаллизации: с перемещением контейнеров горизонтальным (*а, г*) и вертикальным (*б*) способами без перемешивания, с вертикальным перемещением и с перемешиванием (*в*) расплава. Прибор Киргинцева (*д*). Резиновая муфта со штоком (*е*)

Контейнер-пробирку (или ампулу) *3* (рис. 213, *б, в*) в первом типе установок постепенно, в соответствии с заданной программой, опускают тем или иным способом, например с помощью шкива и троса, в зону охлаждения *6*. Такой зоной может быть либо рубашка с циркулирующим хладоагентом (см. рис. 213, *б*), либо сосуд с охлаждающей смесью (рис. 213, *в*). Выходя из зоны нагрева *2*, расплавленное вещество начинает кристаллизоваться, образуя твердую фазу *5*. При этом фронт кристаллизации постепенно поднимается вверх по мере выхода контейнера из зоны нагрева *2*. Применение мешалки *1* помогает более быстрому распределению примесей между твердой и жидкой фазами. Зоны нагрева и охлаждения отделены друг от друга теплоизоляцией *4*.

Такой метод очистки вещества используют в том случае, если удаляемые примеси концентрируются в расплаве и постепенно перемещаются в верхнюю часть контейнера. После полного затвердевания вещества верхнюю часть его, обогащенную примесями, удаляют.

Установки с горизонтальным контейнером (см. рис. 213, *г*) состоят из тех же элементов, что и установки с вертикальным контейнером.

В наклонной установке Киргинцева (рис. 213, *д*) направленную кристаллизацию проводят во вращающейся кварцевой трубке *6*, имеющей съемную головку *7* для извлечения полученного слитка вещества. Электронагреватель *5* вместе с холодильником *4* передвигают по винту *8* вдоль трубки *6* с помощью электродвигателей *1* и редуктора *2*, и шкивов *3*. Скорость перемещения можно изменять от 0,4 до 27 см/ч. Холодильник представляет собой змеевик из медной трубки диаметром 10 мм, через который пропускают воду из термостата с нужной температурой. Между нагревателем и холодильником вставляют диск из асбестового картона толщиной 5 мм. Наклон установки регулируется. Съемная головка *7* состоит из резиновой муфты *1* (рис. 213, *е*), через которую проходит подвижной полый шток *2*, имеющий боковое отверстие *3* для вакуумирования кварцевой трубки. После окончания вакуумирования шток вытягивают до упора в муфту, которая перекрывает отверстие *3*.

Киргинцев Алексей Николаевич (р. 1925) – русский физикохимик, предложивший новые методы кристаллизации веществ из расплавов.

Удаление слитка из трубки *6* возможно только тогда, когда ее внутренняя поверхность откалибрована. Калибровку трубки проводят, помещая в нее оправку – строго цилиндрический стержень из чистого графита. Затем создают вакуум и разогревают трубку до пластического состояния так, чтобы под действием атмосферного давления внутренняя поверхность трубки плотно обхватила оправку. Газовой или газокислородной горелкой прогревают небольшой участок трубки при вращении последней и перемещении горелки вдоль ее оси. После охлаждения из-за разности коэффициентов термического расширения графита и стекла между ними образуется зазор, позволяющий извлечь оправку. Для трубок сравнительно большой длины оправку проталкивают вдоль трубки в направлении движения горелки.

Чтобы увеличить срок службы трубок, их внутреннюю поверхность после калибровки тщательно обрабатывают хромовой смесью (см. разд. 2.9) и промывают чистой водой, после чего наносят покрытие из пироуглерода следующим образом. Трубку ополаскивают особо чистым ацетоном и сразу же прокаливают в пламени газовой горелки при вращении трубки и перемещении пламени горелки от запаянного конца к открытому со скоростью 5 – 10 см/мин. Прокаливание повторяют 2 – 3 раза до образования плотного зеркального покрытия, облегчающего извлечение слитка.

Противоточную кристаллизацию из расплава осуществляют в колонках с винтовым шнеком (рис. 214, *а*). Нижний конец стеклянной или кварцевой колонки *3* подогревается электронагревателем *2*, чтобы внизу ее вещество было в расплавленном состоянии. Остальная часть колонки заключена в медный кожух *4*, охлаждаемый через отросток *7* жидким азотом, находящимся в сосуде Дьюара *6* (см. рис. 33). Сплошной отросток, составляющий единое целое с медным кожухом, дает возможность заменять сосуды Дьюара без остановки процесса кристаллизации.

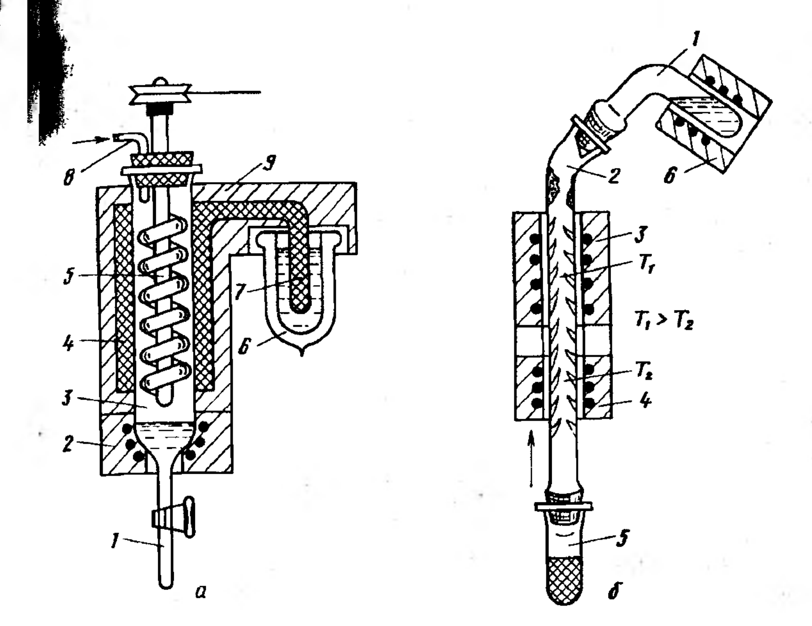


Рис. 214. Кристаллизационные колонки: шнековая (*а*) и с движущейся пленкой расплава (*б*)

Поступающий через верхний штуцер *8* расплав сразу же попадает в зону кристаллизации. Образующиеся кристаллы направляются шнеком *5* в нижнюю часть колонки, в зону плавления, где они снова плавятся. Перемещение кристаллов вызывает вытеснение расплава вверх, что создает противоток жидкой и твердой фаз. Средний размер кристаллов увеличивается при их перемещении в низ колонки: происходит плавление мелких кристаллов и рост более крупных.

В результате частичной многократной перекристаллизации вещества одна из фаз обогащается примесями. Если примеси накапливаются в кристаллах, то чистый расплав можно периодически удалять из колонки через кран в трубке *1*. Исследования показали, что степень очистки вещества в такой колонке зависит в основном от межфазового массообмена и диффузии примесей в твердой фазе, а ее перекристаллизация вносит сравнительно небольшой вклад в общий эффект разделения компонентов.

Вся колонка заключена в теплоизоляционный кожух *9* из пенопласта (см. разд. 6.12). При перемещении кристаллов сверху вниз возможно образование пробок твердой фазы между витками шнека из-за нарушения теплового режима работы колонки.

Противоточную кристаллизацию из расплава применяют в основном для очистки легкоплавких веществ преимущественно органического происхождения.

Кристаллизация вещества в слое расплава. Поиск более простых способов освобождения вещества от примесей кристаллизацией из расплава с соблюдением непрерывности процесса привел исследователей к разработке приборов, в которых образование кристаллов происходит в тонком слое расплава. Такие приборы не требуют сложного механического оборудования и могут быть изготовлены во многих лабораториях.

Устройство подобных кристаллизаторов иллюстрирует схема, приведенная на рис. 214, *б*. Основная часть кристаллизатора – кварцевая колонка *2* диаметром от 10 до 50 мм, имеющая на внутренней поверхности редкую наколку в виде небольших выступов для предотвращения сползания слоя кристаллов. Очищаемую смесь после расплавления в нагревателе *6* заливают из головки *1* в верхнюю часть колонки *2*, где она охлаждается и кристаллизуется в виде тонкого слоя (пленки) толщиной 2 - 3 мм. Затем, сняв головку *1* и включив электронагреватели *3* и *4*, неподвижно укрепленные в штативе, начинают колонку перемещать вверх с постоянной скоростью. Кристаллический слой подплавляется в электронагревателе *3* с температурой T_1, и образующийся расплав стекает между кристаллами слоя в сторону электронагревателя *4* с более низкой температурой T_2 и снова кристаллизуется. В результате такого движения по всей колонке непрерывно протекает процесс плавления и кристаллизации, сопровождающийся перераспределением компонентов между фазами. В верхней части колонки слой кристаллов обогащается высокоплавким компонентом, а в нижней части – низкоплавким. Когда электронагреватель *3* достигнет нижней части колонки, отбирают небольшую часть расплава в приемник *5* для анализа, и операцию перемещения колонки через электронагреватели повторяют, пока не будет получен расплав нужной чистоты.

Зонная плавка (зонная перекристаллизация) – один из наиболее эффективных способов получения особо чистых веществ. Своим успехом полупроводниковая техника во многом обязана именно этому методу глубокой очистки веществ. В настоящее время фирмами разных стран выпускаются полностью автоматизированные, снабженные компьютерами, установки по зонной плавке, с устройством которых можно ознакомиться по проспектам этих фирм. Поэтому в этом разделе приведены только основные элементы установок такого рода.

В любой установке по зонной плавке узкая зона *3* расплава (рис. 215, *а – в*) перемещается вдоль твердой фазы *2*, находящейся в контейнере *4*. Зона расплава создается нагревательным элементом *1* и следует за его перемещением. За зоной расплава происходит снова кристаллизация вещества.

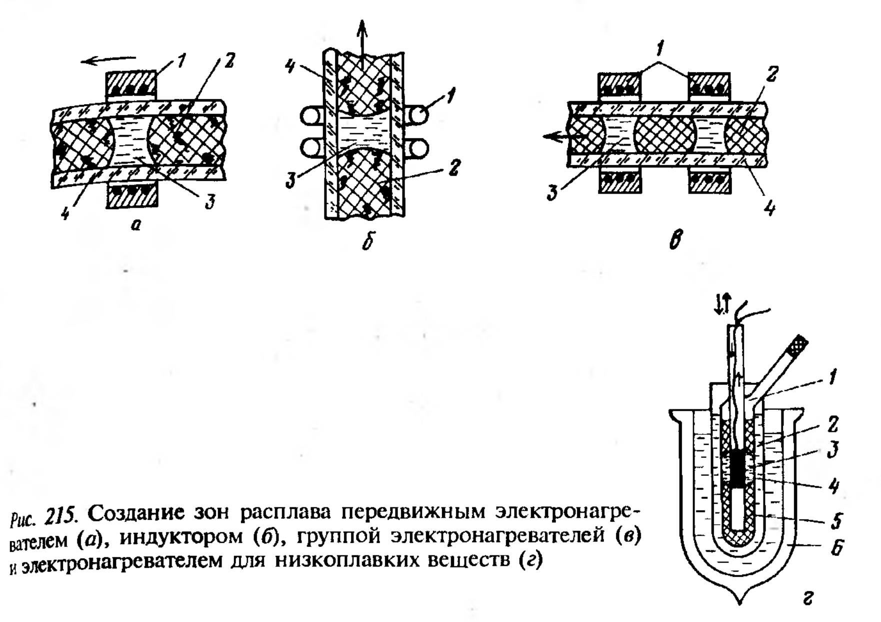


Рис. 215. Создание зон расплава передвижным электронагревателем (*а*), индуктором (*б*), группой электронагревателей (*в*) и электронагревателем для низкоплавких веществ (*г*)

Передвижение нагревателя вдоль твердого вещества, находящегося в контейнере (трубке, ампуле, лодочке), обычно применяют в установках с одним нагревательным элементом (рис. 215, *а*). В приборах с индукционным нагревом *1* (рис. 215, *б*) или с несколькими нагревательными элементами *1* (рис. 215, *в*) предпочитают перемещать контейнер *4* с веществом *2*.

Как показывают теоретические расчеты и экспериментальные данные, наиболее целесообразное отношение длины зоны расплава *3* к длине твердого очищаемого вещества лежит в интервале 0,05 – 0,2.

Материалом для изготовления контейнеров в установках по зонной плавке являются кварц, корунд, графит, стеклографит, оксид магния (см. разд. 1.1 и 1.2). В температурном интервале от –150 до +200 °С контейнеры можно делать из фторопласта-4 (см. разд. 1.3). Длину зоны расплава стабилизирует применение материала с низкой теплопроводностью.

Зонную плавку применяют для очистки не только твердых, но и жидких веществ, если предварительно вызвать их кристаллизацию охлаждением ниже температуры плавления. Для этой цели применяют установки, конструкции которых передает схема рис. 215, *г*. Стеклянная ампула *1* с очищаемой жидкостью содержит центральную стеклянную трубку с перемещающимся

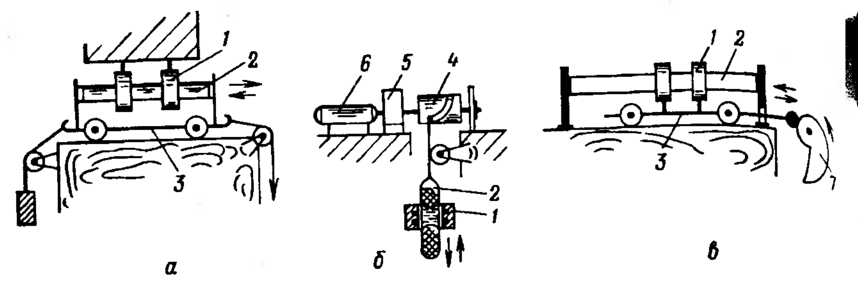


Рис. 216. Схемы механизмов горизонтального (*а*) и вертикального (*б*) перемещения контейнера и нагревателей (*в*):

а – в: *1* – нагреватели; *2* – контейнер; *3* – тележка; *4* – барабан с одновитковой канавкой; *5* – редуктор; *6* – электродвигатель; *7* – кулачок

вдоль нее нагревателем *4*. Жидкость в ампуле заморожена *5* при помощи хладоагента, находящегося в сосуде *2*. Для уменьшения теплопотерь сосуд *2* погружен в сосуд Дьюара *6* с соответствующей охлаждающей смесью (см. разд. 6.11). Зона расплава *3* следует за перемещениями нагревателя *4*.

Некоторые схемы перемещения контейнеров и нагревателей приведены на рис. 216.

9.8. Выращивание монокристаллов

Выращивание бездефектных монокристаллов из растворов или расплавов – большое искусство, требующее от экспериментатора ювелирного владения приборной техникой. Для этой цели есть много приборов, созданных в лабораториях и поставляемых фирмами. Ниже описана только небольшая часть приборов, конструирование которых доступно для большинства лабораторий.

Выращивание монокристаллов из раствора. Самым простым кристаллизатором является, пожалуй, обычный химический стакан с раствором, имеющим небольшое пересыщение. На поверхности раствора плавает полиэтиленовая пластинка, на нижней поверхности которой, погруженной в раствор, укреплен затравочный кристалл при помощи воска или другого скрепляющего средства (см. раздел 1.7), не взаимодействующего с раствором и не плавящегося при температуре роста кристалла.

Сверху стакан закрывают часовым стеклом и оставляют в боксе с постоянной температурой.

Более сложный прибор с кругооборотом растворителя состоит из стакана с магнитной мешалкой *7* (рис. 217, *а*), вмонтированной в электрическую плитку *8*, и верхнего стеклянного холодильника *1* с проточной водой. Под холодильником расположе-

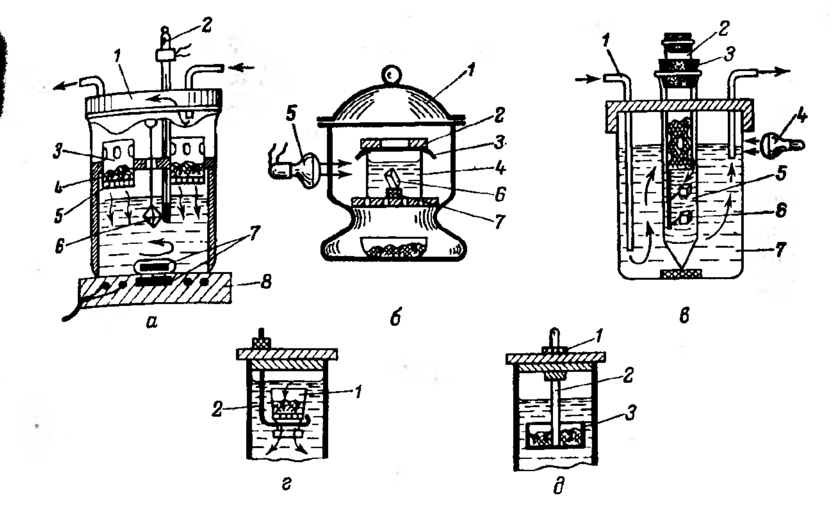


Рис. 217. Схемы приборов для выращивания монокристаллов из раствора в стакане с крышкой-холодильником (*а*), в эксикаторе (*б*) и в держателях (*в*). Тигельная (*г*) и чашечная (*д*) камеры растворения

ны два цилиндра *3* с перфорированным дном *5*. В цилиндры помещают запас кристаллизуемого вещества *4*. Холодильник служит своеобразной пробкой для стакана. Пар растворителя проходит через верхние отверстия цилиндров *3* и конденсируется на нижней поверхности холодильника. Конденсат стекает на вещество *4*, растворяет его и переносит в раствор, в котором на затравке растет монокристалл *6*. Температура в приборе поддерживается контактным термометром *2*.

Хорошие монокристаллы небольшого размера можно выращивать в стаканах, помещенных в эксикатор (рис. 217, *б*). Насыщенный раствор заливают в стакан *4*, где уже находится затравочный кристаллик в углублении фторопластового конуса *7*. Стакан покрывают фильтровальной бумагой *3*, на которую кладут фторопластовую пластинку *2* с отверстием. После этого закрывают эксикатор крышкой *1* и уже не сдвигают с места. При необходимости боковую стенку эксикатора обогревают ИК-излучателем *5* (см. разд. 6.4). Кристалл *6* начинает расти на вторые-третьи сутки.

Если нужно уменьшить скорость испарения растворителя, то либо увеличивают число листов фильтровальной бумаги *3*, либо уменьшают отверстие в пластинке *2*. Для предотвращения ползучести раствора по стенкам стакана *4* и появления на них "кристаллов-паразитов" стенки обмазывают выше уровня раствора парафином или воском, не расплавляющимся при температуре кристаллизации. Ползучесть раствора уменьшается, если кристаллизатор *4* – широкогорлая коническая колба.

Выращивание крупных кристаллов проводят в приборе с кристаллизатором *5*, находящимся в термостатируемой ванне *7* (рис. 217, *в*). Кристаллизатор готовят из стеклянной или кварцевой трубки диаметром 50 – 60 мм и длиной 200 – 300 мм. Коническое дно кристаллизатора затрудняет рост попавших туда "кристаллов-паразитов". Камеру *2* делают из органического стекла или прозрачного полипропилена с диаметром на 5 – 6 мм меньшим диаметра кристаллизатора. Ее вставляют с небольшим усилием во фторопластовую крышку кристаллизатора до упора в резиновое фиксирующее кольцо *3*, надетое на камеру *2*. В стенке камеры высверливают отверстия диаметром 1 – 2 мм с наклоном внутрь камеры, чтобы предотвратить вымывание из вещества мельчайших частичек, создающих новые центры кристаллизации. В камеру *2* помещают крупные кристаллы вещества, из которого выращивают монокристаллы *6*. По мере их роста вещество в камере *2* постепенно растворяется и тем самым создается более или менее постоянная степень пересыщения раствора. Раствор в верхней части камеры *2* имеет более высокую температуру, чем раствор в месте роста монокристаллов. Термостатируемую жидкость в сосуд подают через трубку *1*.

Более плотный раствор, образующийся при растворении вещества, опускается вниз, переохлаждается и создает необходимое пересыщение для роста монокристаллов. Разность температур порядка 0,2 – 0,5 °С создают тем, что верхнюю часть камеры *2* подогревают ИК-излучателем *4* (см. разд. 6.4).

В качестве камеры *2* можно использовать тигли Гуччи (см. рис. 200, *б*) и стеклянные тигли *1* (рис. 217, *г*) с пористой фильтрующей пластинкой, вставляемые в дугу *2* из полиэтилена или органического стекла. Применяют также стеклянные чашки *3* (рис. 217, *д*), приваренные к стеклянной палочке *2*, укрепляемой в резиновой пробке *1*.

Хорошо сформированные кристаллы малорастворимых солей получают с помощью химических реакций в приборах, обеспечивающих встречную диффузию взаимодействующих растворов. Например, нитевидные монокристаллы хромата свинца выращивают, используя обменную реакцию

$$PbCl_2 + Na_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2NaCl.$$

Для этого хлорид свинца *8* (рис. 218, *а*) помещают на дно пробирки *3* длиной 70 – 80 мм и диаметром около 10 мм. В пробирку вставляют стеклянную трубочку *1* (диаметр 2 – 3 мм), закрепленную в двух резиновых пробках *2* и *6* и имеющую под пробкой *2* отверстия *10*. На пробку *6* насыпают слой *5* хромата натрия, а сверху его располагают слой стеклянной или полимерной ваты *4*. Пробирку заполняют чистой водой. Кристаллы *9*

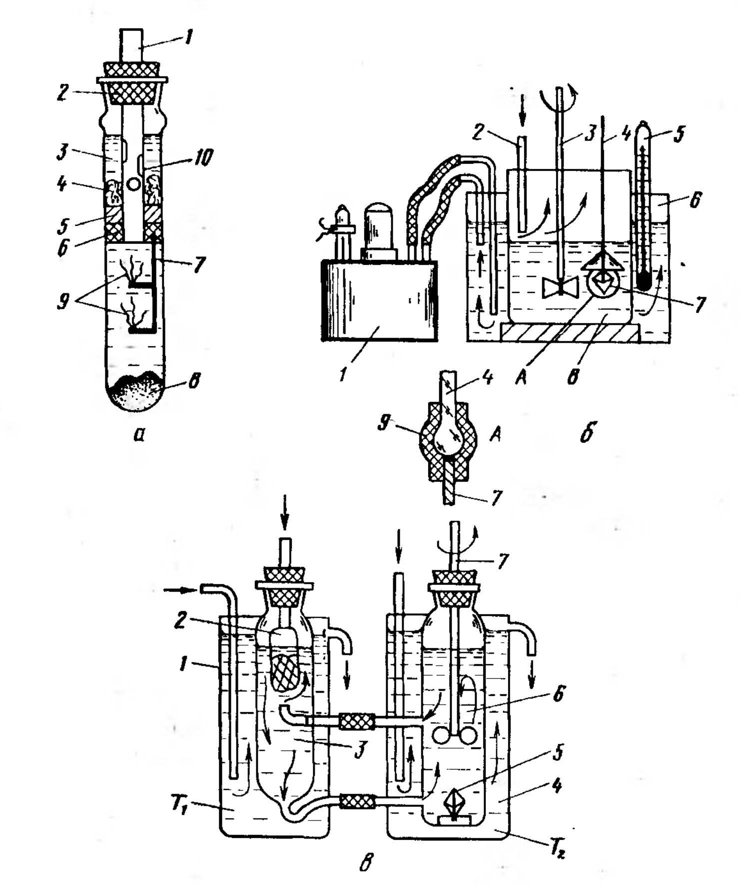


Рис. 218. Установки для выращивания монокристаллов диффузионным методом (*а*), на подвеске (*б*) и на подложке (*в*)

растут на рамке *7*. Замедление встречной диффузии растворов $PbCl_2$ и Na_2CrO_4 достигают использованием трубки *1* небольшого диаметра, тампона *4* и малорастворимой соли $PbCl_2$.

Выращивание монокристаллов из водных растворов проводят также в термостатируемых химических стаканах, не имеющих дефектов на внутренней поверхности (пятен, царапин, бугорков и т. п.) (рис. 218, *б*). В стакан *8* заливают слабо пересыщенный раствор, концентрацию которого подбирают такой, чтобы в течение 3 – 4 сут не наступила массовая спонтанная кристаллизация. Несколько повышенную температуру 38 – 40 °С поддерживают при помощи термостата *1* и термостатируемого сосуда *6* постоянной (± 0,5 °С) либо медленно охлаждают раствор, прекратив циркуляцию воды из термостата, не останавливая ме-

шалку *3*. В ряде случаев поверхность раствора обдувают воздухом через трубку *2* для медленного испарения растворителя и сохранения степени пересыщения раствора по мере роста монокристалла.

Монокристалл *7* растет на затравочном небольшом кристаллике или его осколке, закрепленном на гладкой полимерной нити или тонкой стеклянной палочке *4*. Нить или палочку с зародышем приводят в медленное вращение. Затравочный кристалл можно прикрепить к стеклянной палочке *4* при помощи кусочка полиэтиленовой или резиновой трубки *9* (см. рис. 218, *б*). В этом случае затравочный кристалл *7* утопляют в трубке до упора в палочку. Эластичная трубка не должна набухать в растворе. Применение металлических стержней и проволок для закрепления затравки избегают из-за их коррозии и появления напряжений в контакте с затравкой, вызванных большой теплопроводностью и расширением или сжатием металла при изменении температуры. Контроль за температурой ведут по термометру *5*.

Вместо испарения раствора его можно медленно охлаждать, чтобы поддерживать очень небольшое пересыщение. Линейная скорость роста кристалла не должна превышать 1 – 2 мм за сутки. Предпочитают в стакане с растущим монокристаллом поддерживать несколько повышенную температуру, так как при этом понижается вязкость раствора (см. разд. 8.8) и увеличивается скорость диффузии вещества к растущему кристаллу.

Появление мелких кристаллов на дне сосуда мешает росту монокристалла. Их образование следует предотвращать, применяя сосуды с гладкой поверхностью и тщательно отфильтрованными от взвешенных частиц растворами. Не следует допускать, чтобы с поверхности раствора на растущий монокристалл падали мельчайшие кристаллики. Поэтому последний защищают от такого попадания небольшим конусом из тонкого стекла или полимерной пленки.

По методу Крюгера и Финке выращивание монокристаллов проводят в установке, состоящей из двух сообщающихся сосудов *3* и *6* (рис. 218, *в*), расположенных в термостатируемых сосудах *1* и *4* . Монокристалл *5* растет в сосуде *6* в непрерывно циркулирующем и перемешиваемом мешалкой *7* растворе. В сосуде *3* расположена найлоновая (или капроновая) сетка *2* с мелкокристаллическим веществом, постепенно растворяющимся по мере понижения концентрации раствора в сосуде *6*. Раствор, обогащенный кристаллизующимся веществом, вытекает из сосуда *3* в зону роста монокристалла. В сосудах *3* и *6* поддерживают разные температуры: $T_1 > T_2$.

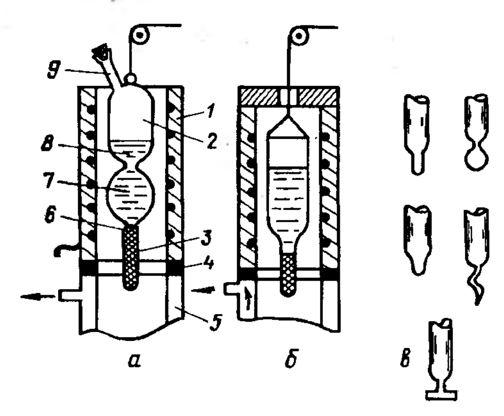


Рис. 219. Схемы кристаллизаторов Бриджмена без затравочного кристалла (*а*) и с затравочным кристаллом (*б*). Концы ампул для выращивания монокристаллов (*в*)

Наккен и Ниче предложили сосуд *6* располагать над сосудом *3*. Затравку они укрепляют на стеклянной нити, приваренной к оси выше расположенной мешалки *7*. Образующийся в нижнем сосуде *3* пересыщенный раствор при помощи центробежного стеклянного насоса (см. рис. 156) подается вверх в кристаллизационную камеру *6*.

Чтобы не повредить полученный монокристалл при извлечении его из кристаллизационной камеры, сначала отсасывают раствор и только затем переносят монокристалл с остатком раствора на влажную фильтровальную бумагу, сложенную в несколько слоев, и слегка обжимают монокристалл фильтровальной бумагой.

Выращивание монокристаллов из расплава проводят разнообразными методами, среди которых наиболее популярными остаются методы Бриджмена, Вернейля, Киропоулоса, Наккена, Обреимова–Шубникова, Стокбаргера, Чохральского и Штёбера.

При использовании *метода Бриджмена* вещество помещают в верхнюю часть кварцевой ампулы *2* (рис. 219, *а*) и нагревают ее в горизонтальном положении до полного расплавления содержимого и освобождения его от газов, для чего трубку *9* присоединяют к вакуумной системе (см. разд. 10.8). Затем ампулу подвешивают в зоне нагрева *1*. Загрузка ампулы должна быть такой, чтобы расплав заполнил части *3* и *7* и частично верхний резервуар. После подвешивания ампулы оксидные пленки и механические примеси всплывают на поверхность расплава и будут находиться во взвешенном состоянии над перемычкой *8*. Если ампулу опускать в охлаждающую рубашку *5*, то в конце *3* ампулы образуется несколько зародышей кристаллов, из которых

только один прорастает через перемычку *6* (диаметр около 0,1 мм). Таким образом в средней части ампулы 7 вырастает один монокристалл. Скорость, с которой опускают ампулу в холодную зону, составляет 5 – 10 мм/ч. Скорость должна быть тем меньше, чем больше толщина стенок ампулы. Рубашка *5* и зона нагрева *1* разделены теплоизоляцией *4*.

После окончания процесса ампулу вынимают из прибора, разбивают и извлекают монокристалл.

В другом варианте метода Бриджмена (рис. 219, *б*) в ампулу *2* с узким концом *3* помещают затравочный кристалл, чтобы он находился на самом дне. Затем заливают в ампулу расплав или засыпают вещество и расплавляют его в трубчатой электропечи *1*, при этом затравочный кристалл должен находиться в зоне верхней части охлаждающей рубашки *5*. Конец *3* ампулы может иметь различную форму (рис. 219, *в*), определяемую геометрией затравки и растущего монокристалла.

Ампулу с расплавом медленно опускают со скоростью 1 – 10 мм/ч в охлаждающую рубашку *5* и по мере опускания ампулы из затравочного кристалла постепенно вырастает монокристалл.

Если вещество имеет высокую температуру плавления, надобность в охлаждающей рубашке отпадает.

Бриджмен Перси Уильямс (1882 – 1961) – американский физик и философ, создатель аппаратов высокого давления, лауреат Нобелевской премии.

Выращивание монокристаллов *методом Вернейля* (методом газопламенной кристаллизации) осуществляют в приборе с водородно-кислородной горелкой *4* (рис. 220, *а*). Порошок вещества из сосуда *2* с пористым дном встряхивается периодически при помощи молоточка *1* и попадает в поток кислорода, подаваемого через трубку *3*. В водородно-кислородном пламени *6* он плавится, и капли его падают на растущий монокристалл *9* («булю»), находящийся в холодной части пламени. Буля закреплена на стержне *10* из огнеупорной керамики. Стержень медленно вращают и постепенно по мере роста монокристалла опускают.

Пламя окружают керамическим муфелем *7*, играющим роль теплоизолятора и защитного кожуха. Муфель имеет смотровое окно *8*, закрытое прозрачным кварцевым стеклом или стеклом из корунда. Чрезмерный нагрев верхней части муфеля за счет потока теплоты из горячей зоны предотвращают применением водяного холодильника *5*.

Наиболее важным условием получения качественного монокристалла, например рубина или сапфира, этим методом являются равномерная подача хорошо сыпучего мелкодисперсного порошка, точная дозировка газов и небольшой температурный градиент по горизонтали в монокристалле.

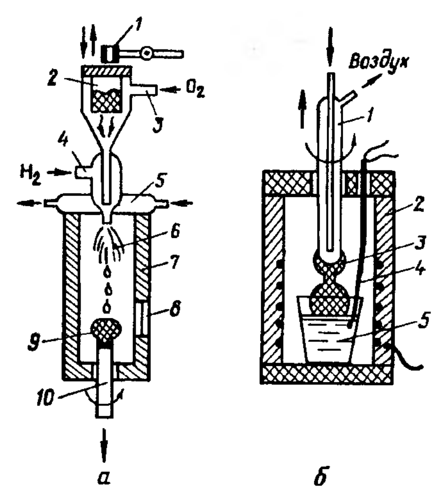


Рис. 220. Приборы для выращивания монокристаллов методами Вернейля (а) и Киропоулоса (б)

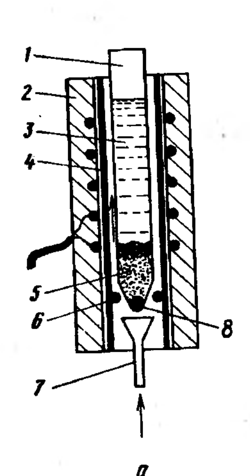
Вернейль Огюст (1856 – 1918) – французский инженер-химик. Свой аппарат изобрел в 1891 г.

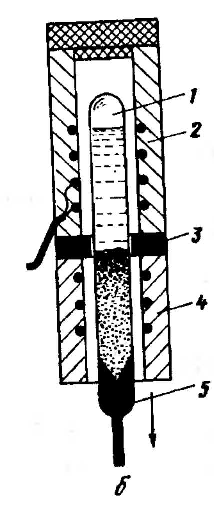
Прибор для выращивания монокристаллов *методом Киропоулоса* состоит из электрической тигельной печи *2* (рис. 220, *б*, см. разд. 6.6), платинового тигля *5* и пальчикового холодильника *1*, изготовленного из платины. Чтобы получить монокристалл этим методом, расплав вещества в тигле доводят до температуры, превышающей температуру плавления вещества на 150 °С, и погружают в него неглубоко (5 – 7 мм) охлаждаемый потоком воздуха холодильник *1* (диаметр около 5 – 7 мм). После этого доводят температуру расплава до значения, превышающего температуру плавления вещества всего на 70 °С. Когда на конце трубки образуется кристалл полусферической формы с размером, примерно в 4 раза превышающим диаметр трубки, ее, не встряхивая, постепенно вытягивают наверх при помощи микрометрического винта до тех пор, пока поверхность соприкосновения кристалла с расплавом не будет соответствовать диаметру трубки. При последующем образовании более крупного кристалла округлой формы его снова поднимают вверх и т. д. Контроль за температурой расплава ведут при помощи термопары *4*.

Рост в толщину кристалла регулируют, меняя скорость вытягивания трубки вверх и вращая ее вокруг оси.

Главным достоинством метода Киропоулоса является то, что растущий монокристалл не находится в контакте со стенками тигля. Кроме того, расплав в процессе выращивания монокристалла можно перемешивать тем или иным способом. К недостаткам этого метода относят трудность управления параметрами роста, так как скорость подъема монокристалла и температуру расплава почти невозможно поддерживать строго постоянными. Качество полученных монокристаллов зависит в основном от мастерства оператора.

Прибор Обреимова–Шубникова для выращивания монокристаллов состоит из кварцевой ампулы *1* (рис. 221, *а*), помещенной в трубчатую электрическую печь *2* (см. разд. 6.5). Ампула опирается своим коническим концом на опорный диск *6*, име-





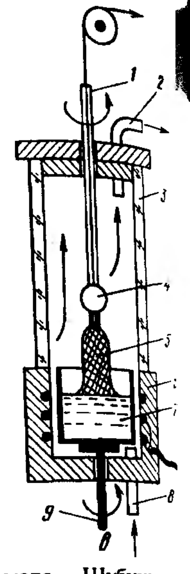


Рис. 221. **Приборы для выращивания монокристаллов Обреимова – Шубникова (*а*), Стокбаргера (*б*) и Чохральского (*в*):**

б: *1* – пробирка; *2, 4* – трубчатые электропечи; *3* – диафрагма; *5* – опорный стержень

ющий отверстия для прохода воздуха. Для выравнивания температуры вдоль ампулы ее вставляют в толстостенный медный цилиндр *4*. Охлаждают расплав *3* путем обдува нижнего конца ампулы холодным воздухом, подаваемым через сопло *7*.

Перед началом процесса в нижний конец ампулы помещают кристаллическую затравку *8*, которая по мере охлаждения продолжает расти и заполняет постепенно всю ампулу в виде монокристалла *5*.

При таком росте исключается возможность образования новых центров кристаллизации, поскольку расплав охлаждается только через нижний конец ампулы, а температура расплава над фронтом кристаллизации выше температуры плавления вещества.

Обреимов Иван Васильевич (1894 – 1970) – русский физик-кристаллограф.
Шубников Алексей Васильевич (1887 – 1957) – русский физик-кристаллограф.

Прибор Стокбаргера (рис. 221, *б*) напоминает аппарат Бриджмена. Он позволяет получать монокристаллы при перемещении пробирки *1* с коническим концом вдоль трубчатой электропечи из зоны *2* с высокой температурой в зону *4* с более низкой температурой. Температура в зонах *2* и *4* регулируется так, чтобы кристаллизация происходила в зоне диафрагмы *3*. Чтобы

достичь гарантированного образования зародышей кристаллов при вхождении пробирки в эту зону, в ней размещают либо теплопроводящий металлический лист (медь, платина), либо витки медной трубки с проточной водой. Пробирка *1* опирается своим нижним конусом на охлаждающий металлический стержень *5*. Скорость опускания пробирки такая же, как и в методе Бриджмена.

Обычно в зоне *2* поддерживают температуру на 50 °С выше, а в зоне *4* – на 50 °С ниже точки плавления вещества. Коническое дно пробирки позволяет избежать массовой кристаллизации вещества.

Стокбаргер Давид (р. 1906) – английский инженер-кристаллограф, свой аппарат изобрел в 1936 г.

В установке Чохральского (рис. 221, *в*) затравочный кристалл *4*, прикрепленный к штоку *1*, опускают в тигель с расплавом *7* вещества и затем начинают медленно вытягивать вверх, вращая его вместе со штоком. В процессе вытягивания следят за тем, чтобы температура расплава, скорость вытягивания и процесс отвода теплоты соответствовали друг другу. Если, например, увеличить скорость вытягивания, то кристалл *5* становится более тонким. Обычно частота вращения штока с затравкой составляет 1 об/ч, а скорость вытягивания – 5 – 6 мм/мин. В защитном кварцевом цилиндре *3* поддерживают слабый постоянный поток инертного газа или водорода, подаваемых через трубку *8*. Газ выходит через трубку *2*. Опорный столик *9* также приводят во вращение.

Одновременно с ростом монокристалла происходит довольно эффективная очистка его от примесей. Очистке способствует хорошее перемешивание расплава в результате вращения монокристалла и тигля.

Аппаратурное оформление метода Чохральского чрезвычайно разнообразно. В частности, тигель *7* нагревают не только при помощи трубчатой электропечи *6*, но и индукционной печи (см. разд. 6.7), причем температуру расплава поддерживают несколько выше температуры плавления вещества, из которого выращивают монокристалл.

Укрепляют затравочный кристалл *4* в зажимном патроне с тремя лапками, изготовленными из коррозионно- и термически устойчивого металла (Ta, Ir, Pt, Rh). Лапки прижимают к кристаллу при помощи навинчивающейся на них гайки. Держателем может также служить вилка из упругого металла, в которую с легким поджимом вставляют затравку и закрепляют ее винтом. Наконец, затравку можно приклеивать к стержню *1* жароустойчивой замазкой (см. разд. 1.7).

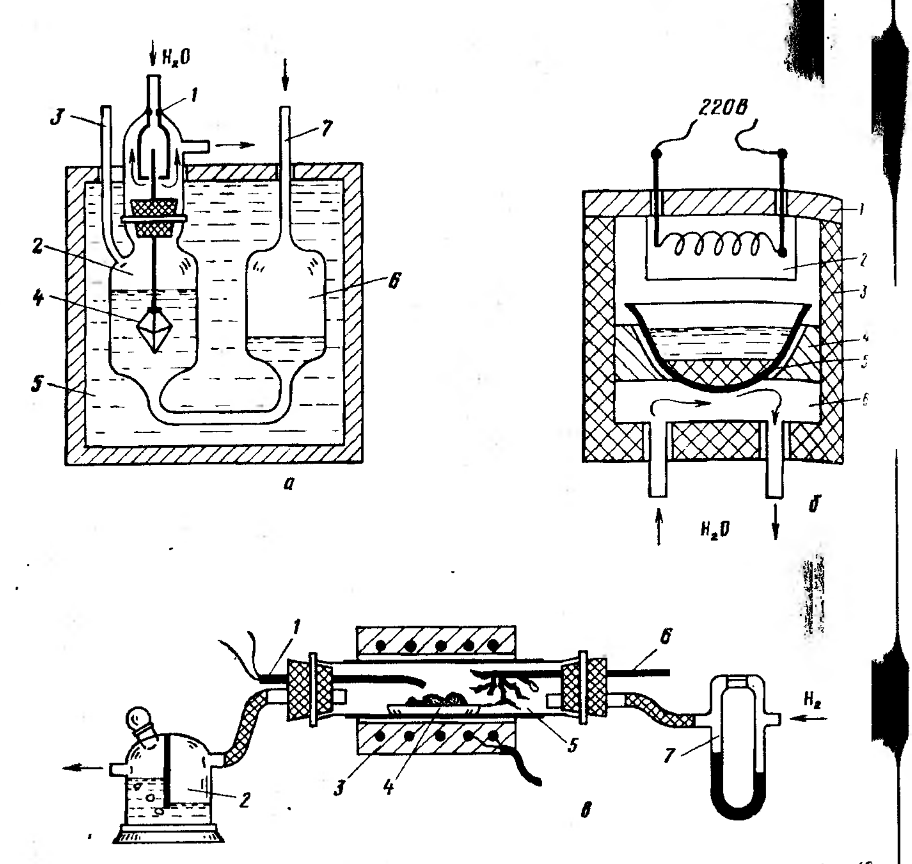


Рис. 222. Приборы для выращивания монокристаллов Наккена (*а*), Штёбера (*б*) и Бреннера (*в*)

Прибор Наккена (рис. 222, *а*) состоит из двух стеклянных сообщающихся сосудов *2* и *6*, погруженных в термостат *5*, в котором поддерживают температуру, несколько превышающую температуру плавления вещества. Рост монокристалла *4* происходит в сосуде *2* на металлическом стержне, охлаждаемом проточной водой в холодильнике *1*. Кристаллодержатель является, таким образом, одновременно и холодильником.

Сосуд *6* служит для поддержания определенного уровня расплава в сосуде *2* и приема из него расплава после окончания процесса выращивания. Для этого через трубку *7* создают в сосуде *6* либо избыточное давление, либо вакуум. Трубка *3* служит для сообщения прибора с атмосферой.

Прибор Наккена применяют для выращивания монокристаллов легкоплавких органических веществ.

Устранимый недостаток прибора состоит в плохом сцеплении кристалла со стержнем при помощи различных замазок. В месте сцепления кристалл часто трескается и затем падает в расплав.

Для выращивания больших монокристаллов неорганических веществ, например $NaNO_3$, Bi, Штёбер в 1925 г. сконструировал сравнительно простой прибор (рис. 222, *б*), состоящий из фарфоровой или кварцевой чашки *5*, находящейся в теплоизоляционной камере *3* на подставке *4*, имеющей одинаковую с расплавленным веществом теплопроводность.

Над чашкой расположен электронагреватель *2*, а под ней – холодильник *6* с проточной водой.

После расплавления вещества при отключенном холодильнике начинают кристаллизацию. Зарождение монокристалла происходит в нижней части чашки, когда включают холодильник. Монокристалл растет со скоростью 1 – 10 мм/ч, которую регулируют пропускаемой через холодильник водой.

Недостаток прибора, окупаемый его простотой, – частое прилипание выращенного монокристалла к стенкам чашки *5*. Для извлечения кристалла чашку вынимают из печи, переворачивают вверх дном и немного нагревают ее.

Лабораторные приборы по выращиванию монокристаллов из пара частично рассмотрены в разд. 7.6 и 7.7. Простой *прибор Бреннера,* предложенный им в 1956 г. для выращивания нитевидных монокристаллов ("усов", или вискерсов) восстановлением галогенидов металлов, приведен на рис. 222, *в*. В лодочку *4* загружают галогенид металла и помещают в кварцевую трубку *5*, предварительно нагретую до необходимой температуры (наблюдаемой по показаниям термопары *1*) при помощи трубчатой электропечи *3* достаточной мощности, позволяющей быстро нагреть вещество до температуры, при которой начинается рост усов (400 – 900 °С). В трубку *5* пропускают увлажненный водород или другой газообразный восстановитель. Усы зарождаются и растут на частицах восстановленного металла или его оксида прямо в лодочке, иногда на прутке вольфрама *6*, которым передвигают лодочку. Скорость газа контролируют при помощи реометра *7* и склянки Тищенко *2*.

Усы обладают очень высокой прочностью, сохраняющейся до температур, близких к температуре плавления вещества. Особенно высокой прочностью отличаются усы с диаметром меньше 1 мкм и длиной до 10 мм.

9.9. Экстракция примесей из смеси твердых фаз

Обработка твердых фаз экстрагентом позволяет удалить примеси, растворимые в экстрагенте, а также поверхностные загрязнения кристаллов очищаемого вещества. При однократной экстракции тонкоизмельченное вещество (см. разд. 7.1) нагревают

при перемешивании с экстрагентом в колбе с обратным холодильником (см. рис. 160), после чего твердую фазу отфильтровывают (см. разд. 9.4) и высушивают (см. разд. 7.2). Если из смеси твердых веществ таким образом был извлечен нужный компонент, то фильтрат выпаривают (см. разд. 9.3), а выделенные кристаллы переосаждают из чистого экстрагента.

Извлечение из смеси твердых веществ нужного компонента водой, водными растворами кислот и оснований называют *выщелачиванием* (водной экстракцией). Если выщелачивание осуществляют без нагревания, то процесс называют *мацерированием*, а если при нагревании, но без кипения жидкости, – *дигерированием*. В том и другом случае после перемешивания суспензии дают отстояться и декантацией (см. разд. 9.5) переводят экстракт в другой сосуд. Операцию вышелачивания повторяют нужное число раз, добавляя в сосуд со смесью твердых веществ очередную порцию экстрагента.

Аппараты Сокслета. В таком аппарате (рис. 223, *а*) измельченное очищаемое вещество *5* помещают в стеклянный вставной патрон *4*, дно которого – фильтрующая пластинка *6*. Затем в патрон наливают выбранный экстрагент, пока он не начнет стекать по сифону *7* в колбу *8* с капиллярами и не заполнит ее наполовину. После этого к сосуду *2* присоединяют обратный холодильник *1* и начинают нагревать колбу *8* в масляной бане (см. разд. 6.1) или в колбонагревателе (см. рис. 118).

Пар экстрагента через трубку *3* попадает в обратный холодильник, из которого конденсат стекает на очищаемое вещество *5* и фильтруется через него, омывая почти каждую частицу. Проходя пористое дно *6* патрона, экстрагент поднимается между стенками патрона и сосуда *2*. Частицы вещества оказываются под слоем экстрагента. Когда уровень его в патроне и между стенками патрона *4* и сосуда *2* достигнет уровня колена сифона *7*, вся жидкость сбрасывается в колбу, и патрон снова начинает наполняться экстрагентом, стекающим из обратного холодильника *1*.

Верхний уровень экстрагента в патроне должен быть на 5 - 10 мм выше уровня твердой фазы. Аппарат Сокслета работает много часов подряд. Конец экстракции примесей определяют качественным анализом пробы экстрагента, взятой пипеткой из верхней части патрона *4* через обратный холодильник или через пробоотборник *10* сифона *7*. Если извлекаемое вещество в обычных условиях является твердым, то пробу выливают на часовое стекло и выпаривают досуха. Отсутствие на стекле матового пятна или твердого остатка свидетельствует об окончании экстракции. Такое определение полноты извлечения примеси будет ошибочным, если твердая фаза хотя бы частично переходит в экстрагент.

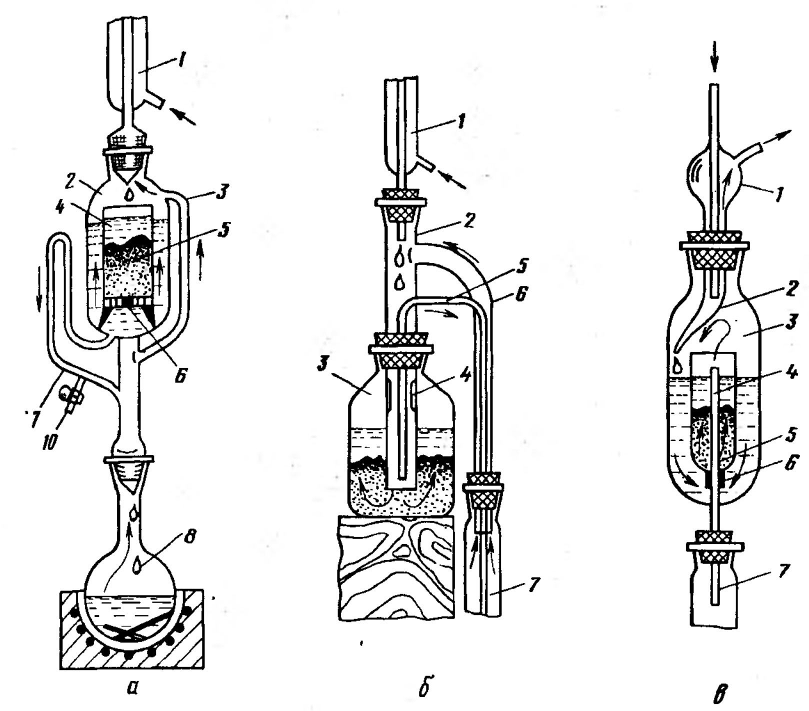


Рис. 223. Приборы для твердофазной экстракции: аппарат Сокслета с патроном (*а*), экстрактор с сифоном (*б*) и аппарат Сокслета с пальчиковым холодильником (*в*):

в: *1* – пальчиковый холодильник; *2* – скошенное дно; *3* – сосуд; *4* – трубка; *5* – патрон; *6* – тампон из полимерной или стеклянной ваты; *7* – колба

К недостаткам аппарата Сокслета относят неравномерность проникновения экстрагента в твердую фазу из-за каналообразования, отсутствие обогрева очищаемой твердой фазы, отказы сифона и различное время контакта с экстрагентом верхнего и нижнего слоев твердой фазы в патроне.

Существуют различные варианты конструкций аппаратов Сокслета. В одном из них (рис. 223, *б*) конденсат из обратного холодильника *1* (экстрагент), попадая через трубку *2* в склянку *3*, постепенно поднимается снизу вверх через слой смеси твердых веществ и, когда отверстие *4* в сливной трубке *2* будет им закрыто, он начнет подниматься по сливной трубке и сифону *5* до тех пор, пока не достигнет верхнего колена сифона, после чего весь экстрагент из сосуда *3* перельется в колбу *7*, и процесс экстракции снова повторится. Пар кипящего экстрагента попадет в холодильник *1* через паропровод *6*. В этом аппарате экстрагент, стекающий из обратного холодильника, направляется

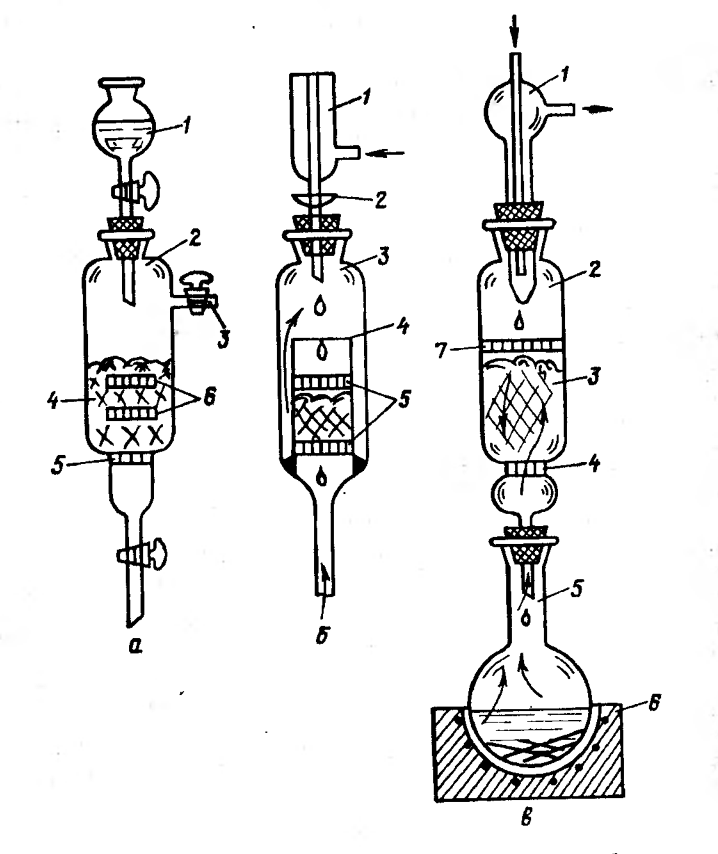


Рис. 224. Перколяторы с воронкой (*а*), с вставным стаканом (*б*) и с пальчиковым холодильником (*в*):

б: *1* – холодильник; *2* – воротник для сбора влаги; *3* – сосуд; *4* – патрон с пористой пластинкой *5*;

в: *1* – пальчиковый холодильник; *2* – сосуд; *3* – вещество; *4* – пористое дно; *5* – колба; *6* – колбонагреватель; *7* – пористая пластинка

сразу на дно сосуда *3* с очищаемым веществом и тем самым устраняется каналообразование в твердой фазе и каждая ее частица равномерно омывается экстрагентом.

Не наблюдается каналообразования и при использовании аппарата Сокслета другого типа (рис. 223, *в*). Пальчиковый холодильник *1* этого прибора имеет скошенное дно *2*, позволяющее конденсату стекать вниз только по стенке сосуда *3*. На трубку *4* слива экстрагента и выхода пара его из колбы *7* надет патрон *5* со смесью твердых веществ. Зазор между трубкой *4* и патроном *5* внизу закрыт тампоном из стеклянной ваты или фторопластового волокна *6*. Экстрагент, проходя этот тампон, поднимается постепенно в патроне, извлекая по пути механические примеси из твердой фазы. Достигнув верхнего среза трубки *4*, он стекает в колбу *7*. Эта трубка должна быть достаточно широкой, чтобы не препятствовать одновременному движению пара экстрагента и стекающего конденсата.

Перколяторы (проточные экстракторы). Перколяторы применяют для разделения механической смеси твердых веществ путем фильтрации экстрагента через эту смесь (перколяция – от лат. слова percolatio, означающего “процеживание, просачивание”). Экстрагент в процессе перколяции не задерживается в твердой фазе. Поэтому метод применяют для удаления из смеси твердых веществ примесей, хорошо и быстро растворимых в экстрагенте.

Наиболее простой перколятор состоит из воронки *1*, сосуда *2* с пористым дном *5*, на которое помещают смесь твердых веществ *4*. Экстрагент подают каплями или тонкой струйкой из воронки на слой разделяемых веществ, проходя который экстрагент растворяет примеси. Смесь веществ загружают в перколятор слоями, разделяемыми друг от друга пористыми дисками *6* из полиэтилена или фторопласта для более равномерного распределения жидкой фазы по слою твердых веществ. Перед перколяцией смесь твердых веществ измельчают (см. разд. 7.1) до размера частиц не более 0,1 – 0,2 мм. Скорость подачи экстрагента регулируют таким образом, чтобы за 1 ч из перколятора вытекало от 1/50 до 1/25 экстракта от объема твердой фазы.

При непрерывной перколяции пар кипящего экстрагента пропускают либо рядом с патроном *4* (рис. 224, *б*) твердой фазы, либо через слой кристаллов *3* (рис. 224, *в*). Конденсат фильтруется через очищаемое вещество и стекает в колбу *5* с кипящим экстрагентом.

9.10. Определение молярной массы вещества-неэлектролита

Молярную массу растворенного нелетучего вещества-неэлектролита находят путем измерения повышения температуры кипения растворителя либо понижения температуры его замерзания, когда он содержит растворенное вещество.

Из *р*–*Т*-диаграммы чистого растворителя и раствора (рис. 225) следует, что давление насыщенного пара растворителя, содержащего растворенное вещество (кривая КЛ), всегда меньше (закон Рауля), чем давление насыщенного пара чистого растворителя (кривая $T_т$–B), что и вызывает уменьшение температуры замерзания растворителя, когда он содержит растворенное ве-

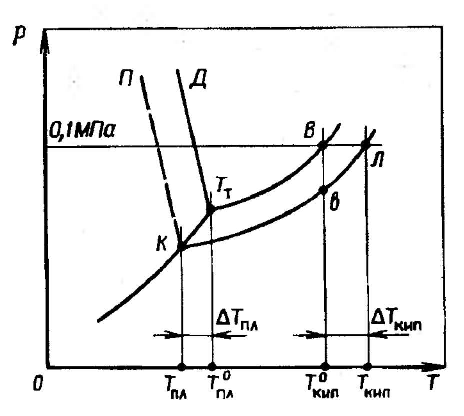


Рис. 225. Диаграммы $p - T$ чистого растворителя и раствора ($ДТ_т$ - кривая плавления чистого растворителя; ПК – кривая плавления растворителя, содержащего растворенное вещество; $Т_т$ – тройная точка; $Т_т$ – В – кривая испарения чистого растворителя; $T_{пл}$ и $T_{кип}$ - соответственно температуры плавления и кипения растворителя, содержащего растворенное вещество; КЛ – кривая испарения растворителя из раствора)

щество ($\Delta T_{пл}$). Наоборот, температура кипения раствора $T_{кип}$ выше, чем чистого растворителя для одного и того же внешнего давления.

В этой диаграмме $T^0_{кип}$ – температура кипения, а $T^0_{пл}$ - температура плавления чистого растворителя (см рис. 87).

Рауль Франсуа Мари (1830 – 1901) – французский физикохимик, изучал химию растворов, ввел в 1885 г. термин "криоскопия".

Ясно, что чем больше вещества находится в растворе, тем ниже будет располагаться кривая КЛ по сравнению с кривой испарения чистого растворителя $Т_т$–В и тем больше будут значения $\Delta T_{пл} = T^0_{пл} - T_{пл}$ и $\Delta T_{кип} = T^0_{кип} - T_{кип}$

Для очень разбавленных растворов, мало отличающихся по свойствам от идеальных, зависимость $\Delta T_{пл}$ от концентрации растворенного вещества c_m определяется уравнением

$$\Delta T_{пл} = M_p R T^2 c_m(B)/(1000\Delta H^\circ) = K_т c_m(B), \qquad (9.12)$$

где $\Delta T_{пл}$ – понижение температуры замерзания растворителя; M_p – молярная масса растворителя; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К); $T = T^0_{пл}$ – температура плавления чистого растворителя, К; c_m(В) – моляльность растворенного вещества В, моль/кг (см. разд. 9.1); ΔH° - изменение энтальпии при плавлении кристаллов чистого растворителя, кДж/моль; $K_т$ – криоскопическая постоянная, кг · К/моль.

Криоскопическая постоянная

$$K_т = M_p R T^2/(1000\Delta H^\circ) \qquad (9.13)$$

характеризует только растворитель и не зависит от природы растворенного вещества.

Таблица 31. **Криоскопические постоянные некоторых растворителей**

Растворитель	Состав	$T^0_{пл}$, °С	$K_т$	
			расчет	эксперимент
Бензол	C_6H_6	5,53	5,069	5,065
Борнеол	$C_{10}H_{17}OH$	204–208	–	35,8
Вода	H_2O	0,000	1,859	1,853
1,2-Дибромэтан	$C_2H_4Br_2$	9,98	12,2	12,5
1,4-Диоксан	$C_4H_4O_2$	13,0	4,71	4,63
Дифенил	$C_{12}H_{10}$	70,2	8,2	8,0
Инден	C_9H_8	–1,76	7,35	7,28
Камфора	$C_{10}H_{16}O$	178–179	37,7	40,0
н-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	16,0	4,2	4,3
Нафталин	$C_{10}H_8$	80,3	6,98	6,899
трет-Бутанол	$(CH_3)_3COH$	25,5	8,44	12,8
Уксусная кислота	CH_3COOH	16,75	3,57	3,9
Фенол	C_6H_5OH	43,0	7,81	7,27
Этилацетанилид	$CH_3CONH(C_2H_5)$	53,0	8,7	8,58
Циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	22,45	39,6	38,28

Если навеска вещества В, растворенного в 1000 г растворителя, равна m_B г, а молярная масса вещества В – M_B г/моль, то

$$c_m(B) = m_B/M_B, \qquad (9.14)$$

и тогда

$$\Delta T_{пл} = K_т m_B/M_B. \qquad (9.15)$$

Отсюда следует, что, измерив значение $\Delta T_{пл}$ для разбавленного раствора вещества В в выбранном растворителе с известным значением $K_т$, можно вычислить и значение молярной массы M_B вещества В.

Метод определения молярной массы растворенного нелетучего вещества-неэлектролита по понижению температуры замерзания растворителя называют *криоскопическим*.

Криоскопическим методом можно определить значение M_B только в том случае, если молекулы растворенного вещества не диссоциируют в данном растворителе и не подвергаются ассоциации в растворе, а концентрация вещества достаточно мала.

В основном этот метод применяют для определения значения M_B органических веществ и ковалентных неорганических соединений.

Если при понижении температуры выпадают одновременно кристаллы чистого растворителя и растворенного вещества, то получить достоверные данные о молярной массе этого вещества нельзя даже для сильно разбавленного раствора.

В табл. 31 приведены значения $K_т$ для наиболее часто используемых растворителей. Перед проведением опыта значение

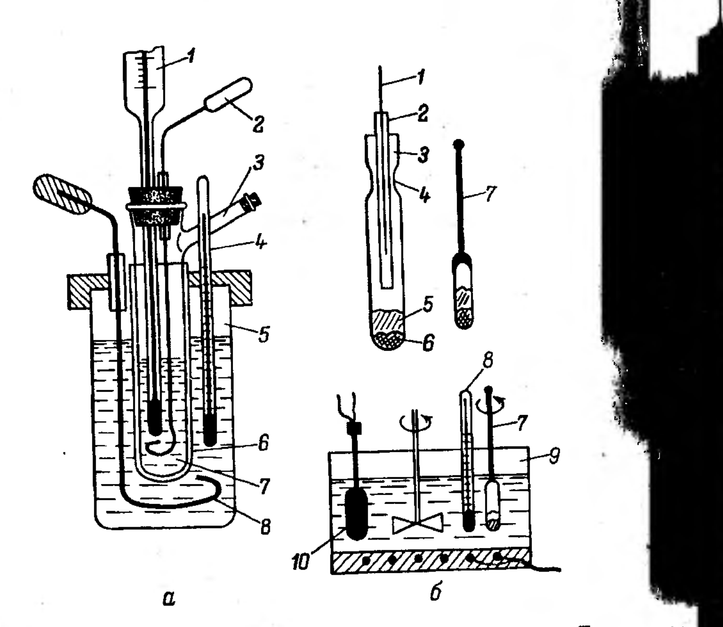


Рис. 226. **Приборы для определения молярной массы вещества: Бекмана (*а*) и Раста (*б*)**

$K_т$ целесообразно проверить на каком-либо известном чистом веществе, так как далеко не всегда можно поручиться за чистоту имеющегося растворителя.

Значения $\Delta T_{пл}$ определяют в ***приборе Бекмана*** (рис. 226, *а*). Он состоит из широкого стакана *5* с охлаждающей смесью (см. разд. 6.11), перемешиваемой вручную мешалкой *8*. Температура охлаждающей смеси должна быть на 3 – 5 °С ниже температуры плавления чистого растворителя. Для контроля температуры в стакане *5* в него погружают обычный термометр *4*. Уровень жидкой охлаждающей смеси должен быть выше уровня раствора в пробирке *7*, которую размещают в более широкой пустой пробирке *6* так, чтобы расстояние между их стенками было 3 - 5 мм. Внутренняя пробирка *7*, в которой собственно и происходит определение температуры замерзания растворителя, окружена слоем воздуха. Это обеспечивает медленный и равномерный ход понижения температуры исследуемого раствора.

Термометр Бекмана *1* устанавливают перед проведением опыта на нужную температуру (см. рис. 89). Во внутреннюю пробирку *7* собранного прибора через трубку *3* вливают определенную массу растворителя, выжидают некоторое время для установления равномерной скорости охлаждения. Когда растворитель переохладится на 0,2 – 0,3 °С ниже температуры плавления, вызывают его кристаллизацию, перемешивая вручную мешалкой *2* (один ход вверх или вниз за секунду).

После начала выпадения кристаллов растворитель нагревается до температуры плавления, что видно по подъему столбика ртути в капилляре термометра Бекмана. За температуру замерзания растворителя принимают температуру, установившуюся после достижения равновесия между растворителем и его кристаллами.

На графике температура – время температуре плавления $T_{пл}$ должна отвечать горизонтальная площадка (см. разд. 7.8). Температуру измеряют с точностью до 0,001 °С. Вынув после этой операции пробирку *7*, нагревают растворитель на 1 – 2 °С выше температуры плавления и снова помещают ее в прибор Бекмана для повторного измерения $T_{пл}$. Температура плавления растворителя в последних опытах не должна различаться более чем на 0,002 – 0,003 °С.

Для определения температуры плавления растворителя в присутствии растворенного вещества В поступают следующим образом. В высушенную пробирку *7* наливают взвешенное с точностью до 0,01 г количество растворителя (около 15 – 20 г) и вносят точную навеску 0,1 – 0,2 г вещества, молярную массу M_B которого определяют.

Навеску вносят в форме мелкого порошка в узкой пробирке, проходящей через боковой тубус *3* пробирки *7* так, чтобы порошок можно было высыпать прямо в жидкость, а не на стенки тубуса. Пробирку с порошком взвешивают до и после внесения в прибор.

Размешиванием вручную мешалкой *2* добиваются полного растворения навески, а затем поступают, как и с чистым растворителем. Пробирку *7* переохлаждают на 0,2 – 0,5 °С, а затем мешалкой *2* вызывают выделение кристаллов растворителя. Размешивание раствора мешалкой *2* должно быть достаточным лишь для поддержания равномерного хода температуры.

При определении температуры надо слегка постукивать пальцем по термометру, чтобы предупредить задержку перемещения ртути в капилляре.

Температура после начала кристаллизации быстро поднимается, но не остается постоянной, и вскоре начинает постепенно падать в связи с тем, что раствор по мере вымораживания растворителя концентрируется. Отмечать при этом надо самое высокое значение $T_{пл}$. Разница между температурами плавления чистого растворителя $T^0_{пл}$ и раствора $T_{пл}$ и есть понижение температуры замерзания растворителя $\Delta T_{пл}$, необходимое для

расчета значения M_B по уравнению (9.15). Определение значения $T_{пл}$ для раствора проводят несколько раз с одним и тем же раствором, вынимая в каждой операции пробирку для плавления кристаллов растворителя. Затем измеряют $T_{пл}$ при различных концентрациях, получаемых путем добавления вещества к исследуемому раствору.

Криоскопический метод является одним из наиболее удобных способов определения молярной массы вещества.

Точность метода составляет в среднем 3%. Для уменьшения погрешности из-за отклонения растворов от идеального состояния используют очень разбавленные растворы вещества B в растворителях, имеющих большое значение криоскопической постоянной (камфора, циклогексанол) (см. табл. 31).

Вместо способа Бекмана можно также использовать капиллярный метод определения значения $T_{пл}$ (см. разд. 7.8).

Применяют для той же цели и *метод Раста*, основанный на высокой растворимости некоторых органических соединений в камфоре и большом значении $K_т$, позволяющих определять значение M_B для малых количеств вещества (менее 1 мг).

Криоскопическая постоянная камфоры остается неизменной только в том случае, если концентрация растворенного в ней вещества будет не меньше 0,2 моль/л. У более разбавленных растворов значение $K_т$ выше.

В методе Раста тонкостенную капиллярную трубку *3* (рис. 226, *б*, изображение увеличено) длиной около 40 мм с внутренним диаметром 2 – 3 мм запаивают с одной стороны, чтобы на дне капилляра не образовалось толстой капли стекла. Капилляр взвешивают на микровесах (см. разд. 3.5), после чего в него вводят исследуемое вещество при помощи открытого с двух сторон более узкого капилляра *2*. Для этого его погружают в вещество и затем тщательно обтирают снаружи от прилипших частичек и осторожно вдвигают в запаянный капилляр *3*. При помощи стеклянной нити *1* выталкивают вещество *6* на дно этого капилляра. Если нужно, операцию повторяют до тех пор, пока в капилляре не будет 0,2 – 1,0 мг вещества. После взвешивания таким же образом вносят около 2 – 10 мг чистой камфоры *5*, стараясь капилляром *2* с камфорой не коснуться уже внесенного вещества *6*. Снова взвешивают заполненный капилляр и заплавляют его в месте перетяжки *4*, вытягивая сплавленный конец в тонкую нить *7* длиной 40 – 50 мм.

Заплавленный капилляр *3* с веществом *6* и камфорой *5* погружают в баню *9* с силиконовым маслом (см. разд. 6.1), нагретым до 180 °С. Затем вращают нить *7* пальцами до полного расплавления смеси. После этого капилляр охлаждают, вынув его

на некоторое время из бани, и снова погружают в нее, регулируя нагрев бани со скоростью не более 1 град/мин при помощи термометра *8* и терморегулятора *10*.

В расплавленном состоянии чистая камфора и ее смесь с исследуемым веществом представляют собой бесцветные жидкости, быстро мутнеющие при застывании. Вблизи температуры плавления масса в капилляре становится полупрозрачной, приобретает вид тающего льда или мутной жидкости, в которой через лупу можно рассмотреть тонкий кристаллический скелет. При дальнейшем нагревании этот скелет постепенно исчезает. Момент расплавления последних фрагментов кристаллического скелета отмечают как температуру плавления смеси.

Температуру плавления чистой камфоры определяют точно таким же образом. Значение M_B вычисляют по формуле (9.15).

Если камфора плохо растворяет исследуемое вещество или с ним взаимодействует, то применяют другой растворитель, например циклогексанол или борнеол (см. табл. 31), имеющий также высокое значение $K_т$.

Метод Раста позволяет работать с более грубыми термометрами и менее тщательно регулировать температуру.

Определение $T_{пл}$ камфоры и ее смеси с веществом возможно и с применением вместо жидкостной бани металлического блока (см. рис. 146).

Существует еще один метод определения молярной массы вещества, основанный на измерении температур кипения чистого растворителя и раствора исследуемого вещества в этом растворителе. Метод носит название *эбулиоскопического* (от лат. *ebullire* – вскипать). Вычисления проводят, используя соотношение

$$\Delta T_{кип} = Э_т c_m B / M_B, \qquad (9.16)$$

где $Э_т$ – эбулиоскопическая постоянная, г · К/моль; c_m(B) – моляльность растворенного вещества B; $\Delta T_{кип} = T_{кип} - T^0_{кип}$, $T^0_{кип}$ – температура кипения чистого растворителя, $T_{кип}$ – температура кипения раствора.

В табл. 32 приведены значения $Э_т$ для наиболее часто используемых растворителей.

Значения температуры кипения жидкостей определяют в приборах, рассмотренных в разд. 8.7. Для измерения температур кипения используют также *эбулиометр Бекмана* (рис. 227). Отросток *6* прибора служит для внесения навесок растворителя. Скошенный конец пальчикового холодильника *3* должен касаться стенки этого отростка, иначе капли конденсата, падающие на термометр, будут вызывать колебания температуры.

Таблица 32. **Эбулиоскопическая постоянная некоторых растворителей (давление 1 атм = 101325 Па)**

Растворитель	Состав	$T_{кип}$, °C	$Э_т$	
			расчет	эксперимент
Анилин	$C_6H_5NH_2$	184,4	3,65	3,69
Ацетонитрил	CH_3CN	81,6	1,4	1,3
Бензол	C_6H_6	80,1	2,62	2,625
Вода	H_2O	100,00	0,513	0,521
1,4-Диоксан	$C_4H_8O_2$	101,75	3,22	3,20
Метанол	CH_3OH	64,5	0,86	0,88
Нитрометан	CH_3NO_2	101,2	2,42	1,95
н-Пентанол	$C_5H_{11}OH$	138,0	2,60	2,58
Пиридин	C_5H_5N	115,3	2,888	2,687
н-Пропанол	C_3H_7OH	97,2	1,68	1,73
Тетралин	$C_{10}H_{12}$	207,57	5,78	5,58
Толуол	$C_6H_5CH_3$	110,6	–	3,33
Трихлорэтилен	C_2HCl_3	87,0	4,51	4,43
Тетрахлорид углерода	CCl_4	76,75	5,24	5,29
Уксусная кислота	CH_3COOH	118,1	3,14	3,07
Хлороформ	$CHCl_3$	61,2	3,760	3,802
Этанол	C_2H_5OH	78,39	1,208	1,04
Циклогексан	C_6H_{12}	80,74	2,86	2,79

При работе с гигроскопичными растворителями прибор защищают от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой *2* с натронной известью.

Сначала в прибор помещают столько растворителя, чтобы ртутный резервуар термометра Бекмана *1* (см. рис. 89) был им полностью закрыт. Затем, осторожно нагревая в жидкостной бане *8* (см. разд. 6.1), доводят растворитель до кипения. Когда ртуть в термометре *1* перестанет подниматься, отмечают его показания, пользуясь лупой, с точностью до 0,001 °С. После охлаждения сосуда *5* через тубус *4* вносят навеску порошкообразного вещества при помощи узкой пробирки. Осторожно взбалтывают сосуд *5* с термометром *1* и после растворения вещества сосуд нагревают в бане и отмечают показания термометра. Затем вычисляют значение молярной массы вещества по формуле (9.16). Баня *8* оборудована термометром *9*, терморегулятором *10* и мешалкой *11*.

Температуры кипения растворителя и раствора определяют не менее трех-четырех раз, и в расчетах используют средние значения.

Для растворителей с температурой кипения до 60 – 70 °С на сосуд *5* надевают более широкий сосуд *7* с воздушным зазором 5 – 10 мм. При более высоких температурах кипения растворителя сосуд *5* погружают непосредственно в баню *8* с регулируемой температурой (см. разд. 5.9).

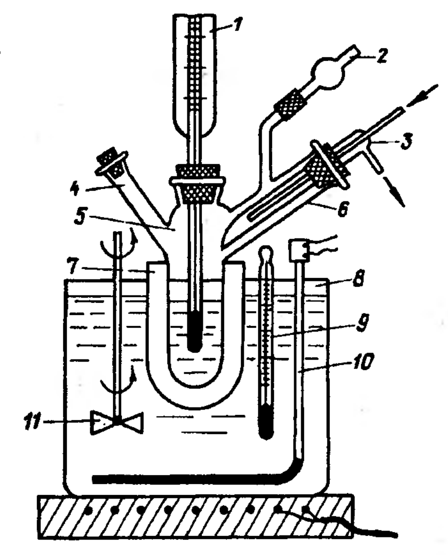


Рис. 227. Эбулиометр Бекмана

Следует иметь в виду, что в любом приборе, применяемом для определения значения молярной массы методом эбулиоскопии, во время кипения растворителя некоторое количество вещества находится на стенках сосудов в виде конденсата, а следовательно, значение c_m(B) будет несколько завышенным. Поэтому проводят сравнительные измерения с веществом известной молярной массы, раствор которого подчиняется закону Рауля, и вносят поправку в значение $Э_т$. Иначе говоря, находят "действительное" значение $Э_т$ для данного прибора. В этом случае отпадает необходимость введения различных поправок (поправку на выступающий столбик ртути и др.).

Для каждого вещества делают по несколько определений, изменяя каждый раз концентрацию раствора. При нанесении значений $\Delta T_{кип}$ на график $\Delta T_{кип}$ – c_m(B) должна получиться, если нет отклонений от закона Рауля, почти прямая горизонтальная линия.

Когда атмосферное давление в течение опыта меняется, лучше подождать с измерениями до более благоприятных условий. Поправка на изменение атмосферного давления может оказаться больше значения $\Delta T_{кип}$, и погрешность опыта станет весьма значительной.

Чистота растворителя – необходимое условие правильного определения молярной массы. Особенно неблагоприятное воздействие на значение $\Delta T_{кип}$ оказывает примесь воды, почти всегда присутствующей в органических растворителях.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Лабораторная техника органической химии./Под. ред. Б.Кейла. М.: Мир, 1966.
Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Пер. с нем. Л.: Недра, 1977.
Брок Т. Мембранная фильтрация. Пер. с англ. М.: Мир, 1987.
Парр Н. Зонная очистка и ее техника. М.: Металлургиздат, 1963.
Степин Б.Д. и др.//Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978, с. 35.
Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. Пер. с англ. М.: Химия, 1981.

Управляемая кристаллизация в трубчатом контейнере. Под ред. А.Киргинцева. Новосибирск: Наука, 1978.

Вигдорович В.Н. Совершенствование зонной перекристаллизации. М.: Металлургия, 1974.

Черняк М. И. Калибрование стеклянных оболочек. М.: Энергия, 1973.

Степин Б.Д., Серебренникова Г.М., Аллахвердов Г.Р. и др.: Сб. Массовая кристаллизация. М.: ИРЕА, 1975. Вып. 1, с. 190.

Глава 10

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ГАЗАМИ

В лабораторной практике довольно часто применяют газы. Их используют для синтеза веществ и создания защитной атмосферы в зоне реакции, предохраняющей реагенты от воздействия компонентов воздуха. Газы в процессе работ сжимают, превращают в жидкое состояние, от них освобождают сосуды, если нужен вакуум. Для получения газов и их хранения требуются специальные приборы. Много трудностей возникает у исследователя при очистке газов от примесей. Можно сказать, что эксперименты с газами по сравнению с опытами, в которых используют твердые и жидкие вещества, являются наиболее сложными в техническом отношении.

10.1. Приборы для получения газов

Для получения газов применяют большое число самых разнообразных приборов, которые можно условно разделить на четыре группы: 1) приборы для взаимодействия твердых веществ с жидкостью, подводимой к веществу снизу; 2) приборы капельного действия; 3) приборы для взаимодействия жидкости с жидкостью и 4) приборы, в которых газ образуется при термическом разложении твердого вещества.

Приборы с подводом жидкого реагента снизу (рис. 228 и 229). Одним из таких приборов является *прибор Винклера* (рис. 228,*а*). Чтобы получить газ, сосуд *1* с перфорированным дном, содержащий твердый реагент *4*, опускают механическим приспособлением в жидкость *5*, а затем извлекают из нее, когда газ уже не нужен. Перед извлечением сосуда *1* кран на трубке *3* закрывают. Недостаток этого прибора – возможность проникновения воздуха в сосуд через перфорированное дно, когда прибор находится в нерабочем состоянии. Штуцер *2* служит для загрузки и выгрузки сосуда.

Винклер Клеменс Александр (1838 – 1904) – немецкий химик. Описанный прибор создан в 1882 г.

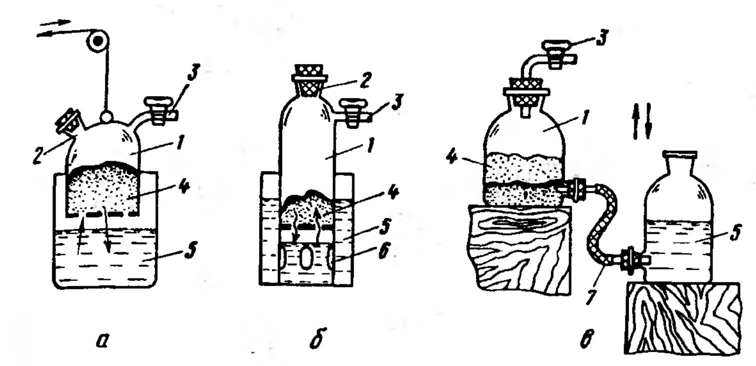


Рис. 228. Приборы для получения газов подводом жидкости к твердому веществу снизу: Винклера (*а*), Гей-Люссака (*б*) и Сент-Клер-Девилля – Дебре (*в*)

В приборе Гей-Люссака (рис. 228,*б*) газовая камера *1* с перфорированным дном и отверстиями *6* постоянно находится в жидкости *5*. Когда надобность в получении газа отпадает, закрывают кран на трубке *3*, и газ вытесняет жидкость через твердый реагент *4* и перфорированное дно в нижнюю часть камеры *1*, а оттуда через боковые отверстия *6* – в сосуд *5* с жидкостью. Через тубус *2* происходит загрузка и разгрузка прибора.



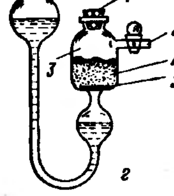


Рис. 229. Аппараты Киппа (*а*) и Верховского (*б*). Приборы для получения небольших количеств газа (*в, г*)

Наиболее простым из всех приборов первой группы является *прибор Дебре и Сент-Клер-Девилля* (рис. 228,*в*), напоминающий прибор Винклера. Прибор состоит из двух склянок *1* и *5* с нижними тубусами. В склянку *1* помещают на дно слой из стеклянной или полимерной ваты, а на этот слой – твердое вещество *4*. В склянку *5* заливают жидкий реагент. При поднятии склянки *5* реагент проникает через резиновый шланг *7* и слой ваты к твердому веществу и вступает с ним в реакцию с выделением газа, выходящего через кран *3*. Когда газ не нужен, склянку с жидкостью опускают вниз, удаляя тем самым жидкость из твердого вещества. Остатки жидкости выдавливаются избыточным давлением газа. В этом приборе отработанную жидкость можно легко заменить свежей.

Дебре Анри Жюль (1827–1888) – французский химик-неорганик. Участвовал в изготовлении международных эталонов длины и массы – метра и килограмма.

Сент-Клер-Девилль Анри Этьен (1818–1881) – французский химик-неорганик. Вместе с Дебре изготовил эталоны метра и килограмма.

Аппарат Киппа широко используется почти во всех лабораториях. Он состоит из колбы-реактора *4* (рис. 229, *а*), в которую, вынув верхнюю воронку *2*, загружают кусочки твердого реагента *5*. В нижнюю часть колбы вставлен вкладыш *6* в виде стеклянного конуса с волнистой боковой поверхностью. Вкладыш предотвращает попадание частиц твердого реагента *5* в нижний резервуар *8*.

После загрузки твердого вещества в колбу *4* воронку *2* ставят на место, смазав предварительно одной из смазок, рекомендованных в разд. 1.7, шлифованные поверхности. Через воронку наливают в аппарат жидкий реагент в таком количестве, чтобы колба *4* была заполнена наполовину, при этом кран выпуска газа *3* должен быть открыт. Образующийся газ выпускают из колбы в течение 5 – 10 мин для полного вытеснения воздуха. Затем кран закрывают, и жидкость под давлением все еще образующегося газа вытесняется через резервуар *8* в воронку *2*. В этой операции кран под воронкой должен быть открыт.

Пробка *7* резервуара *8* нужна для удаления из аппарата отработанной жидкости. Эта пробка вызывает часто неудобства в работе – подтекает или не открывается. Поэтому она должна быть тщательно пришлифована и смазана. Ее обычно закрепляют сильными пружинами, если у тубуса пробки *7* есть стеклянные крючки. При их отсутствии пробку надежно укрепляют проволокой.

Чтобы воспрепятствовать выходу газа и паров жидкого реагента, воронку *2* закрывают предохранительным сосудом *1*, заполненным небольшим количеством воды.

Для разборки аппарата при смене реагентов сначала открывают пробку *7* и сливают жидкость. Затем заливают аппарат водой через воронку *2* и дают возможность воде промыть сосуды *2*, *4* и *8*, и снова воду спускают через тубус пробки *7*. Только после этого вынимают кран *3* из аппарата, а за ним и воронку *2*, и высыпают остатки твердого вещества *5*. Промыв тщательно аппарат водой, собирают его так, как было описано выше.

Кипп Петр Якоб (1808–1864) – голландский химик и аптекарь. Аппарат изобрел в 1853 г.

Если у аппарата Киппа воронка *2* разбита или по каким-либо причинам отсутствует, то для получения газа можно применить *аппарат Верховского* (рис. 229,*б*), напоминающий прибор Дебре и Сент-Клер-Девилля. Для предотвращения уноса капельно-жидкой фазы склянку *2* закрывают резиновой пробкой с каплеуловителем Ульша–Геккеля (см. рис. 42,*г*). Преимущество аппарата Верховского по сравнению с аппаратом Киппа состоит в том, что в нем можно получить более значительное давление газа, кроме того он дешевле.

В *двухпробирочном приборе* (рис. 229,*в*) пробирка *2* имеет придонные отверстия *5*, закрытые изнутри обрезками стеклянных трубок, пропускающих жидкий, но задерживающий твердый реагенты. Когда газ не нужен, то кран на трубке *1* закрывают, и избыточное давление газа выдавливает жидкость через слой стеклянных трубок и отверстия *5* в кольцевое пространство между пробирками *2* и *4*. Внутренняя пробирка опирается на пробку *6* из полиэтилена. Трубка *3* служит для сообщения прибора с атмосферой.

В *U-образном приборе* (рис. 229,*г*), предназначенном чаще всего для аналитических целей, твердый реагент *4* загружают в сосуд *3*, открыв пробку *1*, на небольшой пористый диск *5*. Образующийся газ выпускают через трубку *2*, снабженную краном.

В табл. 33 приведены некоторые газы, получаемые с использованием приборов и аппаратов, представленных на рис. 228 и 229, и перечислены твердые и жидкие реагенты.

Здесь необходимы некоторые комментарии. Мрамор (карбонат кальция $CaCO_3$), используемый для получения диоксида углерода, из-за пористости непосредственно в приборы не загружают, так как в этом случае газ будет содержать примесь воздуха. Кусочки мрамора предварительно обрабатывают разбавленной хлороводородной кислотой (15%) и затем кипятят в чистой воде около 10 – 15 мин. После этого их помещают на дно вакуум-эксикатора (см. разд. 2.3), заливают водным раствором $CaCl_2$ и откачивают водоструйным насосом (см. разд. 10.8) до прекращения выделения пузырьков воздуха.

Таблица 33. **Газы, наиболее часто получаемые в приборах с подводом жидкости снизу**

Газ	Твердый реагент; размер частиц, мм	Жидкий реагент	Примечания
H_2	Zn; гранулы, 5–6	HCl (20%) или H_2SO_4 (15%)	Добавляют водный раствор $CuSO_4$. Примеси AsH_3, PH_3, O_2, H_2S, HCl, N_2
	Al; проволока	KOH (20%)	В приборах заедает шлифы
CO_2	Кусочки мрамора; 20 – 30	HCl (20%)	Примеси N_2, O_2, H_2S и HCl
H_2S	FeS; 5×15	HCl (15%)	Примеси O_2, CO_2, H_2 (до 12%)
	CaS; 10 – 15	HCl (10%)	Без примеси H_2
Cl_2	Хлорная известь (35%); кубики 15×15	HCl (20%)	Примеси O_2, CO_2, N_2, HCl
	MnO_2; 5 – 10	HCl (36%)	Без примеси O_2
	$KMnO_4$; крупные кристаллы	HCl (36%)	Примеси O_2 (0,5%), ClO_2
O_2	MnO_2; 5 – 7	1 л H_2O_2 (3%) + + 150 мл H_2SO_4 (96%)	Примеси CO_2, Cl_2, SO_2
	Хлорная известь (35%); кубики 15×15	1 л H_2O_2 (3%) + + 150 мл HCl (36%)	Примеси CO_2, HCl, SO_2
NO	Cu; стружки, проволока	HNO_3 (25%)	Примеси O_2, NO_2
	$NaNO_2$; плавленный 5×15	H_2SO_4 (48%)	Примеси O_2, NO_2, N_2O_3
H_2C_2	CaC_2; 10 – 15	H_2O	Примеси PH_3

Кубики из хлорной извести для получения хлора или кислорода готовят смешиванием 100 г ее с 25 г гипса и небольшим количеством воды до кашеобразного состояния. Затем кашицей заполняют формы размером 15×15 мм. Бромоводородную и иодоводородную кислоты получают в небольших количествах в приборах, представленных на рис. 229,*в,г*. Если нужен HBr, то в сосуд *3* (рис. 229,*г*) или в пробирку *2* (рис. 229,*в*) загружают кусочки белого фосфора. Жидким реагентом является бромная вода. Когда необходимы небольшие количества иодоводородной кислоты, то те же сосуды заполняют асбестовой или стеклянной ватой, смешанной с P_4O_{10}. Жидким реагентом в этом случае служит 60%-я иодоводородная кислота.

Приборы капельного действия имеют капиллярные трубки *3* (рис. 230), через которые жидкий реагент поступает по каплям к твердому реагенту *10*, находящемуся в реакционном сосуде *5*.

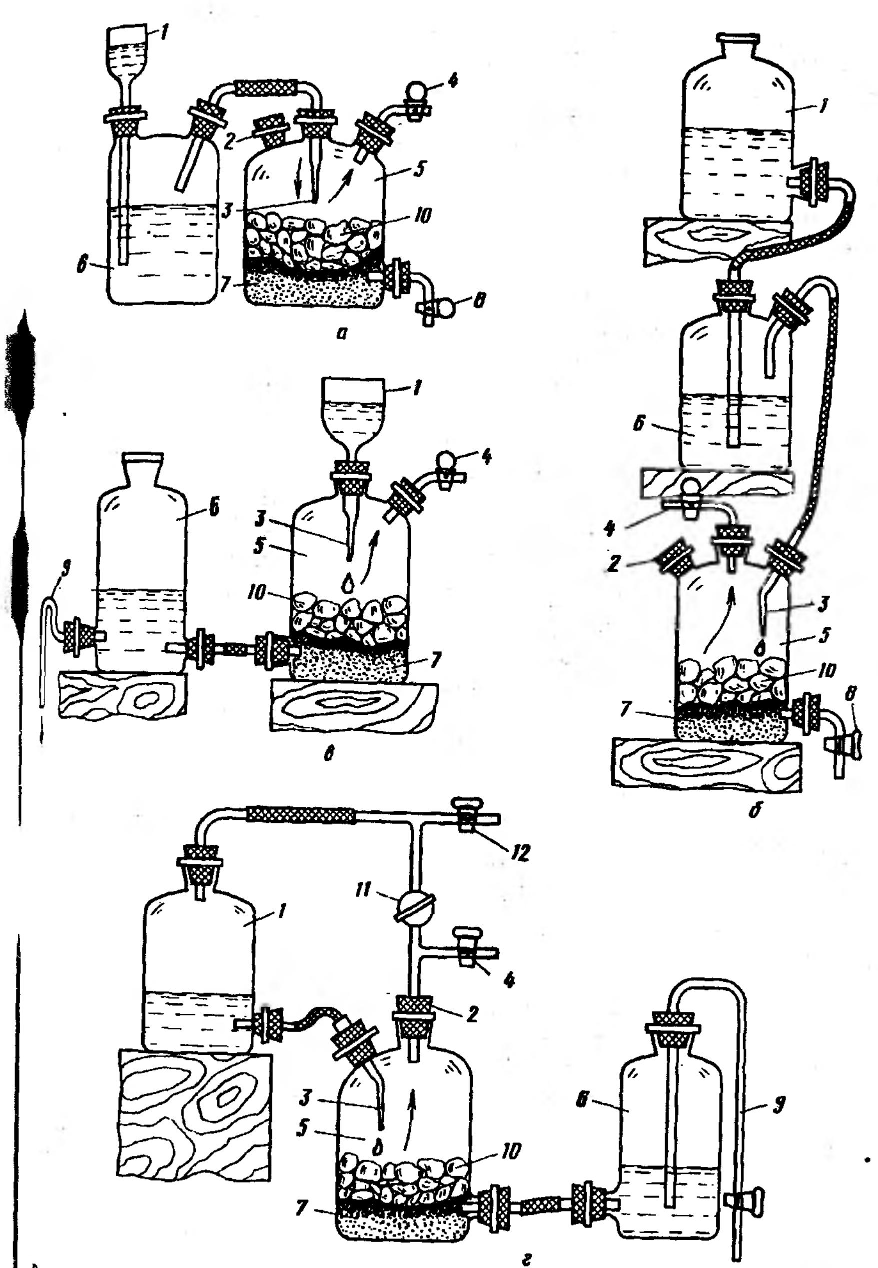


Рис. 230. Капельные аппараты для получения газов: Оствальда (*а*), Мак-Кея (*б*), Парсонса (*в*) и Хониша (*г*)

Все сосуды капельных аппаратов являются склянками Салюцо - Вульфа (см. рис. 29), но можно использовать и обычные колбы с резиновыми пробками, через которые пропущены стеклянные трубки.

Образующийся газ выпускают через кран *4*, трубку которого соединяют при помощи резинового шланга с прибором-потребителем газа. Когда газ не нужен, кран *4* закрывают, и избыток газа либо начинает вытеснять жидкий реагент через слой стекловаты *7* в сосуд *6* (рис. 230,*в,г*), либо попадает до прекращения реакции через капилляр *3* в буферный сосуд *6* (рис. 230,*а,б*).

Отличительной особенностью капельных аппаратов является полное использование жидкого реагента. Он не смешивается после прекращения реакции со свежими порциями, так как его удаляют через кран *8* (рис. 230,*а,б*) или сбрасывают в аппаратах Парсонса и Хониша через сифон *9* (рис. 230, *в,г*).

Аппараты Оствальда и Мак-Кея. Недостаток аппаратов Оствальда (рис. 230,*а*), изобретенного в 1892 г., и Мак-Кея (рис. 230,*б*), предложенного в 1907 г., состоит в том, что после закрывания крана *4* реакция получения газа будет продолжаться до тех пор, пока жидкий реагент, оставшийся в твердом веществе *10*, полностью не израсходуется. Правда, это случается только тогда, когда скорость потока жидкости через капилляр больше скорости реакции. Другой недостаток аппаратов Оствальда и Мак-Кея – необходимость тщательного выбора диаметра капилляра *3*. Газ, находящийся в реакционном сосуде *5* под избыточным давлением, может через сравнительно большой диаметр капилляра прорваться в буферный сосуд *6* (рис. 230,*а,б*) и перекрыть поток жидкого реагента.

В *аппарате Хониша* (рис. 230,*г*) образование газа происходит в замкнутой системе, что позволяет создавать при помощи трех кранов *4, 11* и *12* большое дополнительное давление в сосуде *5*, регулировать скорость выделения газа и удалять воздух из жидкого реагента, залитого в сосуд *1*. Последнюю операцию выполняют, закрыв краны *4* и *11* и открыв кран *12*. Образующийся в сосуде *5* газ через капилляр *3* и нижний тубус склянки *1* проходит через жидкость. Газ получают в приборе Хониша (рис. 230,*г*) при открытых кранах *4* и *11* и закрытом кране *12*. Во всех рассмотренных аппаратах загрузку свежей порции твердого реагента *10* осуществляют через тубус *2*.

К такому же типу аппаратов, т. е. с подачей жидкости сверху к твердому реагенту, принадлежат и простые установки, приведенные на рис. 231. Для ускорения реакции в них предусмотрено применение колбонагревателей *5* (см. разд. 6.5). Реакция жидкости твердым реагентом *4* в колбе *2* прекращается при

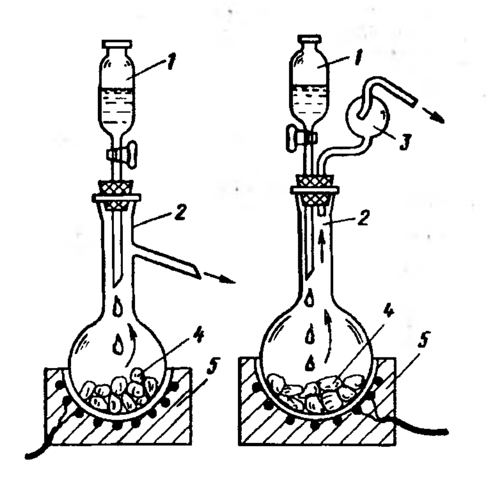
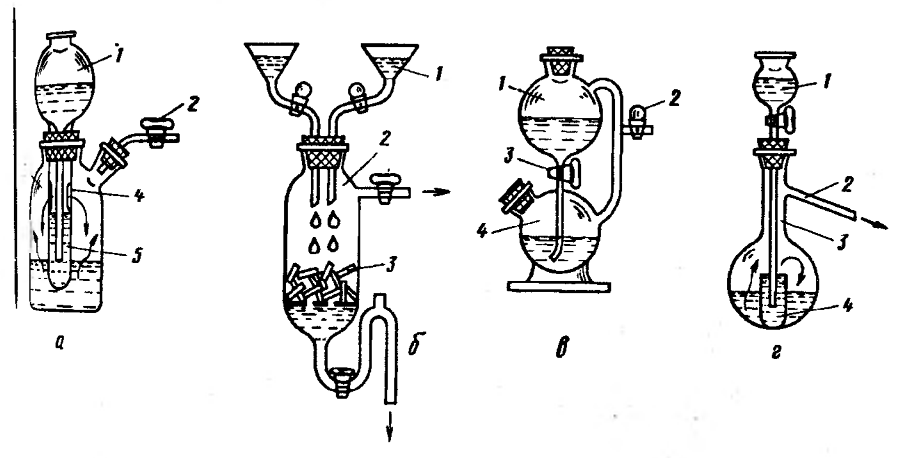


Рис. 231. **Капельные аппараты с подогревом**

Рис. 232. Жидкостные приборы для получения газов: Гейлза (*а*), Зайделя (*б*), Киппа (*в*) и прибор с внутренней пробиркой (*г*)



закрытом кране делительной воронки *1* (см. разд. 2.6). К газоотводной трубке присоединяют различные предохранительные приспособления *3* и поглотительные склянки (см. разд. 2.2) для очистки газов от тех или иных примесей (см. разд. 10.3). Если сопротивление потоку газа в системе очистки будет большим, то возможен выброс газа через делительную воронку. При прорыве газа следует перекрыть кран воронки *1* и уменьшить нагрев колбы. В крайнем случае в верхнее отверстие делительной воронки вставляют пробку со стеклянной трубкой, присоединенной через резиновый шланг к газометру (см. разд. 10.10), наполненному воздухом. Регулируя выпуск воздуха из газометра в делительную воронку, можно создать необходимое избыточное давление на жидкость и прекратить проскок газа через нее.

Приборы для смешивания двух жидких реагентов (рис. 232). Эти приборы, в отличие от рассмотренных выше, дают более равномерный поток образующегося газа и способствуют меньшему перегреву жидкости в реакционной колбе.

В *приборе Гейлза* (рис. 232,*а*) верхняя более тяжелая жидкость из воронки *1* стекает в виде тонкой пленки через отверстия *4* по наружным стенкам пробирки *5* к жидкости в сосуде *3* и реагирует с ней с выделением газа. Когда кран *2* закрыт, избыточное давление газа, поступающего через отверстия *4* в пробирку *5*, вытесняет жидкость в воронку *1* до прекращения реакции.

Гейлз Стивен (1677–1761) – изобретатель приборов для получения и сбора газов.

Пробирка *5* составляет с воронкой *1* одно целое и связана с сосудом *3* либо пришлифованными поверхностями, либо резиновой пробкой.

В *приборе Зайделя* (рис. 232,*б*) обе жидкости одновременно стекают из делительных воронок *1* в сосуд *2*, наполненный стеклянной ватой или обрезками небольших стеклянных трубок *3*. На поверхности ваты или трубок жидкости смешиваются и вступают в реакцию с выделением газа. Прибор удобен тем, что в нем можно регулировать расход жидкостей. Иногда под нижние концы трубок делительных воронок укрепляют обычную маленькую воронку, в которой начинается смешивание жидкостей. Прибор Зайделя позволяет, например, получать до 60 л/ч хлороводорода из равных объемов концентрированной серной и хлороводородной кислот, причем температура в сосуде *2* существенно не повышается.

Если необходимо, чтобы жидкости не сообщались с атмосферой, применяют *видоизмененный аппарат Киппа* (рис. 232,*в*). Этот аппарат позволяет получать газ, не содержащий примесей, присутствующих в воздухе. Прежде чем открыть кран *3*, в аппарате создают вакуум, присоединяя трубку с краном *2* к водоструйному насосу. Вакуумирование сосудов *1* и *4* позволяет удалить и растворенные в жидкостях газы.

Небольшое количество газа получают при помощи более простого прибора (рис. 232,*г*), в котором для равномерного смешивания жидкостей и создания избыточного сопротивления на пути жидкости из воронки *1* конец ее трубки погружают в короткую пробирку *4*. Тогда жидкость выливается из воронки *1* при постоянном давлении в сосуд *3* с отводной трубкой *2*. Это простое приспособление напоминает пробирку *5* прибора Гейлза (см. рис. 232,*а*).

Для получения газа сливанием двух жидкостей пригодны аппараты Оствальда (см. рис. 230,*а*) и Мак-Кея (см. рис. 230,*б*), в которых вместо твердого вещества в сосуд *5* наливают одну из

Таблица 34. **Газы, получаемые смешиванием двух жидких реагентов**

Газ	Жидкий реагент реакционного сосуда	Добавляемый жидкий реагент	Примечания
N_2	Водный раствор NH_4Cl (27%) или $(NH_4)_2SO_4$ (42%)	Водный раствор $NaNO_2$ (40%)	Примеси NO_2, NO, N_2O. Добавляют нагретый раствор
O_2	Концентрированный раствор $KMnO_4$ в H_2SO_4 (30%)	H_2O_2 (15%)	Примеси CO_2, SO_2, N_2
CO_2	Водный раствор $KHCO_3$ (24%)	H_2SO_4 (50%)	Примеси SO_2, H_2SO_4
CO	H_2SO_4 (96%)	HCOOH (85%)	Добавляют нагретую HCOOH
H_2S	Водный 35%-й раствор $MgCl_2$	Водный раствор (20%) NaHS	Добавляют нагретый реагент
SO_2	Водный 21%-й раствор Na_2SO_3	H_2SO_4 (50%)	Примеси CO_2, O_2, H_2S
NO	Водный раствор $FeCl_2$ (30%) или $FeSO_4$ (20%) + + равный объем HCl (36%)	Водный раствор (40%) $NaNO_2$	Примеси O_2, NO_2, HCl
	В 1 л H_2O 300 г KNO_2 и 150 г KI	H_2SO_4 (50%)	–
HCl	HCl (36%)	H_2SO_4 (96%)	Примеси Cl_2, H_2SO_4, H_2S
	$SiCl_4$	H_2O	Аэрозоль SO_2
HBr	C_6H_6 или $C_{10}H_{12}$ (тетралин)	Br_2	К C_6H_6 добавляют 5 – 6 г $FeBr_3$

жидкостей. Поступление второй жидкости регулируют краном *4* газовой камеры.

Во всех приборах, используемых для получения газов, стараются сделать мертвое пространство, не омываемое газом, минимальным. Поэтому трубки, отводящие газ, располагают в самой верхней части прибора.

В табл. 34 приведены примеры получения газов путем смешивания двух жидкостей-реагентов.

Для получения больших количеств хлороводорода применяют *прибор колонного типа* (рис. 233,*а*). В склянку *5* наливают концентрированную хлороводородную кислоту. Затем устанавливают колонку *4*, наполненную обрезками небольших стеклянных трубок или кольцами Рашига (см. разд. 8.4). Капельную воронку *1* заполняют концентрированной серной кислотой, а трубку с краном *3* присоединяют к приемнику газа. После сборки установки открывают кран *2* и медленно, по каплям, подают в колонку серную кислоту, которая, пройдя колонку, попадает в склянку *5* и вызывает выделение хлороводорода. Хлороводород

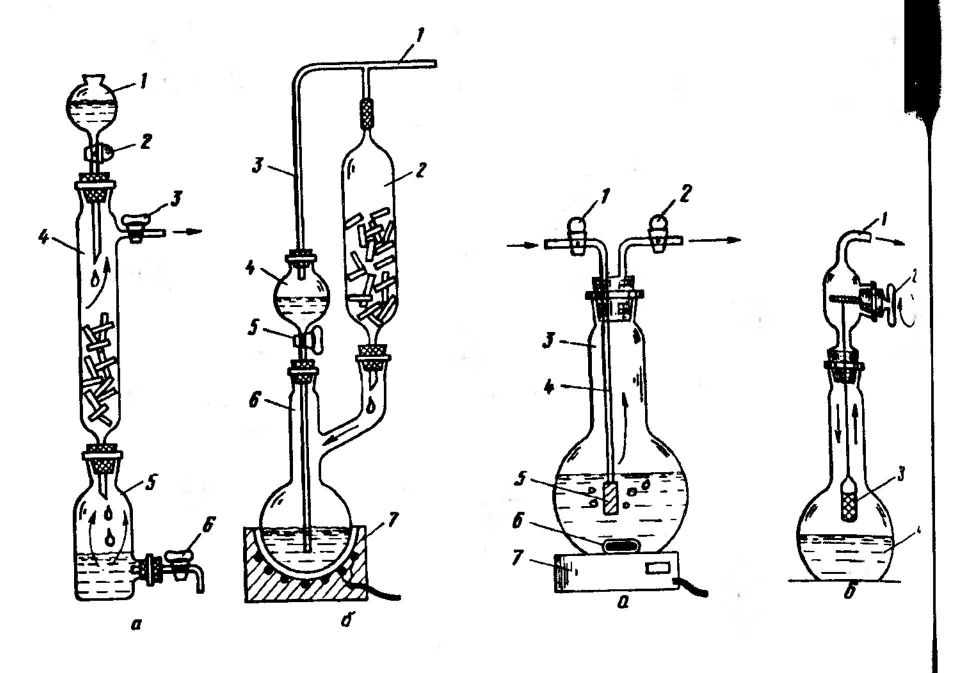


Рис. 233. Аппараты колонного типа для получения HCl (*а*) и HBr (*б*)

Рис. 234. Приборы для получения газов воздействием газа-реагента (*а*) или катализатора (*б*) на жидкость

поднимается по колонке навстречу потоку H_2SO_4, высушивающему его, и выходит через трубку с краном *3*. Кран *6* служит для периодического слива из прибора отработанной жидкости.

Чтобы получить сухой бромоводород, в колбу Клайзена *6* (рис. 233,*б*) наливают бензол или тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин, $C_{10}H_{12}$). Колбу нагревают в колбонагревателе *7* (см. разд. 6.5) и к кипящей жидкости прибавляют из капельной воронки *4* бром, используя кран *5*. Образующийся HBr поднимается по колонке *2*, наполненной небольшими обрезками стеклянных трубок. В колонке конденсируется пар C_6H_6 или $C_{10}H_{12}$, конденсат стекает в колбу *6*, а HBr через трубку *1* удаляется из прибора. Колонка соединена с капельной воронкой трубкой *3*, уравновешивающей давление, что позволяет осуществлять непрерывную подачу брома.

Для получения газа методом взаимодействия жидкого реагента с другим газом или катализатором применяют приборы, приведенные на рис. 234. В приборе с пористым патроном *5* (рис. 234,*а*) через жидкость-реагент, перемешиваемый магнитной мешалкой *6 – 7* (см. разд. 9.2) пропускают газ по трубке *4*, регулируя его поток краном *1*. Пористый патрон дробит струю газа на мельчайшие пузырьки, взаимодействующие с жидкостью-реагентом. Образующийся новый газ в смеси с исходным удаляется из колбы *3* через трубку с краном *2*.

В таком приборе можно получить, например, азот при пропускании аммиака через бромную воду:

$$8NH_3 + 3Br_2 = N_2\uparrow + 6NH_4Br.$$

Используют этот прибор и для получения нитрозилхлорида NOCl путем взаимодействия хлороводорода со смесью $(NO)HSO_4$ и H_2SO_4:

$$(NO)HSO_4 + HCl = NOCl\uparrow + H_2SO_4.$$

Если заменить стекло на полиэтилен или фторопласт-4, можно получить дифторид кислорода с выходом около 45% при пропускании фтора в 2%-й водный раствор гидроксида натрия:

$$2F_2 + 2NaOH = OF_2\uparrow + 2NaF + H_2O.$$

Некоторые газы можно синтезировать воздействием твердых катализаторов на жидкость-реагент. Например, для получения чистейшего O_2, свободного от примеси азота, прибегают к каталитическому разложению 30%-го пероксида водорода в платинированной никелевой трубке или зерен MnO_2, загруженных в перфорированный стеклянный стаканчик *3* (рис. 234,*б*). Чтобы прекратить поток кислорода через трубку *1* катализатор (Ni или MnO_2) извлекают из водного раствора пероксида водорода. Разложение последнего протекает в соответствии с реакцией

$$2H_2O_2 = O_2\uparrow + 2H_2O.$$

Приборы для термического разложения твердого вещества представлены на рис. 235. Выделение газа происходит при нагревании веществ в ретортах (рис. 235,*а*), круглодонных колбах из термостойкого стекла (рис. 235,*б*), в длинных пробирках (рис. 235,*в*), в уткообразных сосудах (рис. 235,*г*) или лодочках (рис. 235,*д*). Конструкции и способы применения всех этих приборов не требуют особых пояснений.

Характеристика приведенных на рис. 235 сосудов дана в разд. 2.1, 2.2 и 2.8. При получении газа приборы связывают через систему предохранительных и поглотительных склянок (см. разд. 2.3) с сосудами для хранения (рис. 269 – 272) или непосредственного использования выделяющегося газа. В рассматриваемом процессе на стенках сосудов может конденсироваться вода, присутствующая почти всегда в виде примеси в твердых веществах. При стекании ее на нагретую поверхность может

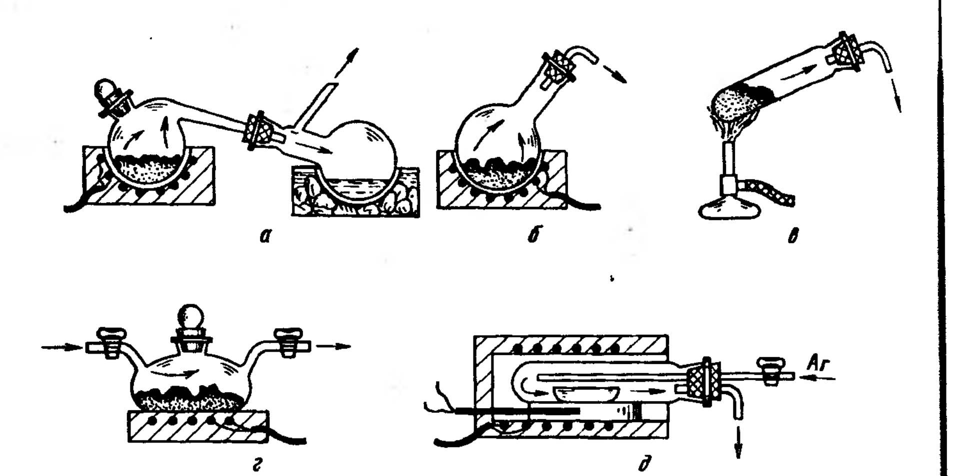


Рис. 235. Приборы для получения газов методом нагревания твердых веществ в реторте (*а*), колбе (*б*), пробирке (*в*), уткообразном сосуде (*г*) и в лодочке (*д*)

произойти растрескивание сосуда. Поэтому такие сосуды предпочитают изготавливать из кварца (см. разд. 1.1) и близких к нему по термостойкости материалов. Если применяют обычное термостойкое стекло, то на горло колб наносят теплоизоляцию (см. разд. 6.12) или надевают разъемный трубчатый электронагреватель (см. разд. 6.5).

Перед нагреванием для удаления большей части воздуха сосуд вакуумируют при помощи водоструйного насоса. Приборы типов *г* и *д* (рис. 235) применяют для термического разложения веществ в восстановительной или инертной атмосфере при пропускании над веществом соответственно водорода или аргона (азота).

Для достижения полного разложения твердого вещества температуру по мере протекания реакции необходимо повышать постепенно. Быстрый рост температуры может вызвать спекание твердой фазы и увеличение сопротивления выходу газа. Нежелательно также допускать плавление вещества перед разложением.

10.2. Приборы для реакций газов с твердыми веществами

В реакциях взаимодействия газов с твердыми веществами, протекающими при нагревании, вещество, как правило, помещают в лодочки *3* (рис. 236,*а*), устанавливаемые в трубках *4* (кварцевых, платиновых и др.) с электрическим *2* или индукционным (см. разд. 6.7) нагревом. Трубку закрывают с двух сторон пробками, а поток газа регулируют кранами *1* и *5*.

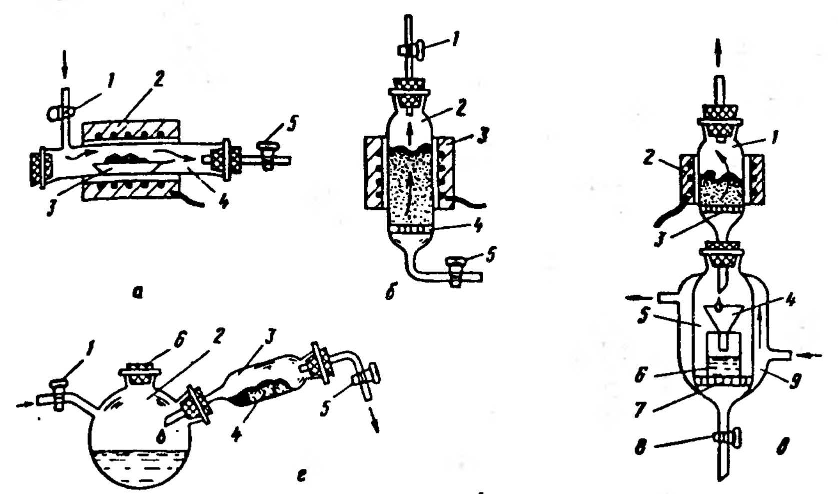


Рис. 236. Лабораторные реакторы с горизонтальной (*а*) и вертикальной (*б*) трубкой, с приемником жидкой фазы (*в*) и с наклонной трубкой-реактором (*г*)

Если в реакции ни один компонент не плавится, а продукт ее – газ, то применяют вертикальные трубчатые реакторы *2* с пористой перегородкой *4* (рис. 236,*б*). Нагревание осуществляют электронагревателем *3*, а поток газа регулируют кранами *1* и *5*.

Если продуктом реакции является жидкость, то под пористой перегородкой устанавливают приемник *6* (рис. 236,*в*) или реакционную трубку *3* располагают под углом к приемнику жидкой фазы (рис. 236,*г*). Например, получение гексафторида серы по экзотермической реакции $S_8 + 24F_2 = 8SF_6$ проводят в приборах с лодочкой (рис. 236,*а*). Над серой, находящейся в лодочке *3*, пропускают сухой фтор. Сера в его потоке сгорает синеватым пламенем, образуя газообразный SF_6. Продукт реакции собирают в приемнике, охлаждаемом жидким азотом, а за приемником помещают U-образную трубку (см. рис. 59,*е*) с сухим KF для защиты прибора от попадания влаги воздуха. В подобного рода приборах проводят фторирование многих веществ, заменяя в случае необходимости кварцевую трубку на трубку из монель-металла или никеля (см. разд. 1.4).

Для синтеза диоксида хлора по реакции

$$2NaClO_2 \cdot 3H_2O + Cl_2 = 2ClO_2\uparrow + 2NaCl + 6H_2O$$

тригидрат диоксохлората натрия помещают в кварцевую трубку *2* (рис. 236,*б*), равномерно распределяя его между слоями стеклянной ваты. Сухой хлор пропускают снизу через кран *5* под пористую пластинку *4* в смеси с воздухом. Образующийся ClO_2

увлекается потоком воздуха и проходит сначала осушитель, наполненный P_4O_{10}, а затем конденсируется в приемнике, охлаждаемом до –20 °С. Образующийся ClO_2 не содержит примеси хлора.

Чтобы получить дихлорид серы

$$S_8 + 8Cl_2 = 8SCl_2,$$

кусочки серы помещают на пористую пластинку *3* (рис. 236,*в*) сосуда *1*, а в сосуд *5* вставляют небольшой стакан *6* и воронку *4*. Затем сосуды соединяют, включают электронагреватель *2* и начинают пропускать хлор через кран *8*, к трубке которого присоединяют поглотительные склянки (см. разд. 2.2) с осушителем (см. разд. 7.2). После начала реакции через рубашку *9* пропускают для охлаждения продукта реакции воду. Постепенно в приемнике *6* собирается темно-красная жидкость, содержащая SCl_2, обогащенный примесями S_2Cl_2, Cl_2 и др. После окончания синтеза прибор разбирают, а жидкость, собранную в приемнике, перегоняют, отделяя фракцию, кипящую между 55 и 62 °С, которую затем еще раз подвергают перегонке (см. разд. 8.4).

Очень простой прибор применяют для хлорирования в лабораториях некоторых металлов, когда продуктом реакции является жидкость. В частности, его рекомендуют для синтеза трихлорида сурьмы $SbCl_3$. Для этого в боковую наклонную трубку-реактор *3* (рис. 236,*г*) вносят кусочки сурьмы *4* и пропускают через трубку с краном *1* сухой хлор. Кран *5* держат открытым до тех пор, пока весь воздух не будет вытеснен более тяжелым хлором. Затем этот кран закрывают, а подачу хлора уменьшают до такого количества, которое необходимо для реакции

$$Sb + 2Cl_2 = SbCl_4.$$

Тетрахлорид сурьмы является продуктом равновесия

$$2SbCl_4 \rightleftarrows SbCl_3 + SbCl_5$$

В течение реакции из трубки *3* время от времени вынимают пробку с краном *5* и вносят кусочки сурьмы. Жидкий $SbCl_4$, насыщенный хлором, стекает вниз в приемник *2*. Когда в нем окажется достаточное количество $SbCl_4$, пропускание хлора прекращают, и в приемник через тубус *6* вносят порошкообразную сурьму для превращения $SbCl_4$ в $SbCl_3$. Затем содержимое приемника переливают в колбу перегонной установки (см. разд. 8.4) и отгоняют $SbCl_3$. При необходимости $SbCl_3$ подвергают еще и возгонке (см. разд. 7.6).

10.3. Очистка и осушка газов

Газы перед использованием в тех или иных химических операциях очищают от примесей с помощью различных химических реагентов, ассортимент которых достаточно широк.

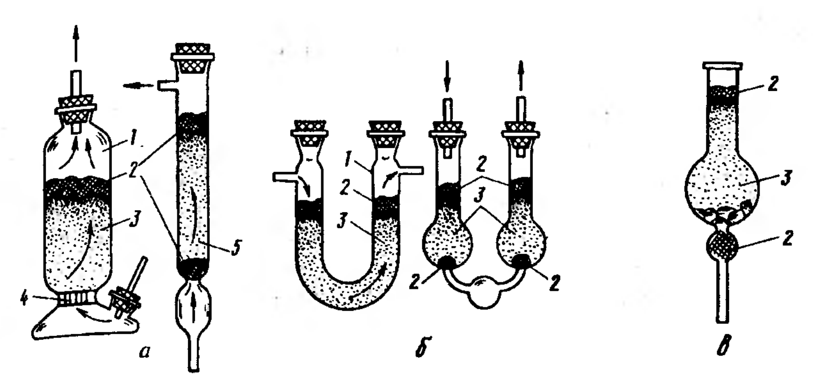


Рис. 237. Сосуды для сухой очистки газов: поглотительная колонка (*а*), U-образная трубка (*б*) и хлоркальциевая трубка (*в*)

Сухая очистка газов. Для этой операции применяют твердые поглотители и сосуды разнообразной конструкции (рис. 237). Поглотительную *колонку Фрезениуса* (рис. 237,*а*) используют для удаления из азота, кислорода, водорода и благородных газов примесей H_2O, CO_2, SO_2, H_2S, HCl и других примесей кислотного характера, взаимодействующих с твердыми реагентами типа натронной извести или натронного асбеста. Твердый реагент *3* засыпают в колонку *1* на пористую пластинку *4* и сверху закрывают слоем *2* стеклянной ваты для предотвращения уноса мелких частичек поглотителя с проходящим через него газом. Вместо пористой пластинки в зауженное место колонки вставляют тампон из стеклянной или полимерной ваты.

Эффективность поглощения примесей у такой колонки не уступает эффективности склянки Тищенко (рис. 28,*д*), а часто и превосходит ее. Для увеличения пути прохождения очищаемого газа через твердый поглотитель в колонку вместо отводной трубки вставляют дополнительную колонку *5*, заполненную поглотителем аналогичным образом.

Фрезениус Карл Ремигий (1818–1897) – немецкий химик-аналитик.

Дугообразные или U-образные трубки 1 (рис. 237,*б*) заполняют реагентами *3* в виде зерен величиной с горошину, не подвергающимися расплыванию в процессе поглощения примесей и не образующими при этом жидкой фазы, которая может создать "пробку" в изгибе трубки и вызвать тем самым ее разрыв. Поэтому в U-образной трубке, имеющей шарообразные расширения, переход между коленами оставляют свободным, а вход и выход из него перекрывают тампонами *2* из стеклянной или полимерной ваты.

Для предотвращения поглощения из воздуха влаги и CO_2 часто употребляемыми жидкостями или растворами солей в

склянки вставляют трубки (рис. 237,*в*), наполненные натронной известью *3* или другими поглотителями, сверху и снизу поглотителя помещают слой *2* стеклянной или полимерной ваты.

Если поглотительные сосуды имеют пришлифованные соединения, то их закрепляют пружинами или проволокой за стеклянные крючки, приваренные около шлифов.

Зерненые пористые осушители поглощают влагу лучше, чем плавленые. При умеренной скорости прохождения газа (два-три пузырька в секунду) и небольшом количестве примесей достаточно использовать колонки высотой 50 см или поглотительные трубки такой же длины. Резиновые шланги большой длины для соединения сосудов применять не следует из-за диффузии через их стенки влаги воздуха. Высушенный газ, хранящийся в стеклянном сосуде, может снова поглотить влагу с его стенок. Водяные тончайшие пленки очень прочно удерживаются стеклом и удалить их не удается даже таким осушителем, как P_4O_{10}, в течение месяца. Сосуды перед хранением сухого газа лучше прокалить в слабом токе этого газа. Кварцевое стекло и стекло марки "пирекс" (см. разд. 1.1) адсорбируют влагу много меньше, чем стекла других сортов.

Выбор осушителя для конкретного газа должен быть весьма обстоятельным. Так, оксид фосфора(V) P_4O_{10} нельзя применять для осушки аммиака, галогеноводородов, галогенов и сероводорода, взаимодействующих с ним с образованием различных продуктов. Аммиак в присутствии следов влаги превращает P_4O_{10} в полужидкую массу тетраметафосфата аммония $(NH_4PO_3)_4$, а под действием HF образуется POF_3. Оксид фосфора(V) может содержать оксиды фосфора в низших степенях его окисления, которые при поглощении влаги превращаются в соответствующие кислоты, разлагающиеся затем с выделением ядовитого PH_3 и загрязняющего осушаемый газ. Поэтому следует применять чистый P_4O_{10}, тогда после поглощения следов влаги он не будет издавать чесночный запах PH_3 и окрашиваться в желто-красный цвет. Истощение осушителя устанавливают по образованию влажной стекловидной пленки $(HPO_3)_4$ на поверхности порошка P_4O_{10}.

Безводный $CaCl_2$ не применяют для осушения аммиака, аминов, спиртов, галогеноводородов и брома. Хлорид кальция образует с аммиаком аммиакаты состава $[Ca(NH_3)_x]Cl_2$. Амины и спирты также реагируют с $CaCl_2$, а галогеноводороды (кроме HCl) обмениваются с этим осушителем анионами.

Для удаления влаги из HBr и Br_2 применяют безводные $CaBr_2$, $AlBr_3$ или Al_2O_3, а из фтроводорода – CuF_2 при 600 °C.

Для осушения почти всех газов можно использовать $Mg(ClO_4)_2$. Если осушаемый газ содержит органические примеси, то тетраоксохлорат магния нельзя регенерировать: при нагревании он взрывается.

Скорость потока газа через осушитель подбирают экспериментально. Перед заполнением сосудов поглотители превращают в зерна и кусочки, а некоторые осушители (P_4O_{10}, $CaCl_2$ и др.) предварительно смешивают со стеклянной или полимерной ватой, уменьшающей слеживаемость, возможность каналообразования и появление зон, недоступных для газа. Применять асбестовую вату для этой цели не рекомендуется из-за возможного загрязнения газа продуктами механической и химической деструкции асбеста.

Подробные сведения о стандартных поглотительных сосудах для твердых реагентов изложены в разд. 2.2 и 2.3.

Мокрая очистка газов. Для мокрой очистки газов применяют жидкие реагенты. Использование промывных склянок (см. разд. 2.2) малоэффективно из-за очень короткого времени контакта пузырьков газа с жидким реагентом. Поэтому для глубокой очистки газов применяют оросительные колонки. Все они содержат инертную к жидкому поглотителю и проходящему газу насадку с развитой поверхностью и возможно малым сопротивлением для газа. Такой насадкой служат короткие обрезки небольших стеклянных трубок, мелкие кусочки фарфора, стеклянные бусы (3 – 5 мм), кусочки плавленого стекла и др.

В оросительных колонках достаточно велики как время соприкосновения газа с жидким реагентом, так и поверхность контакта фаз, кроме того они оказывают небольшое сопротивление потоку газа.

В колонке *3* с сифоном *8* (рис. 238,*а*) промывная жидкость, подаваемая из капельной воронки *2*, после орошения насадки собирается в нижней части колонки и автоматически спускается сифоном *8* в приемную емкость для регенерации или повторного использования. Сифон срабатывает каждый раз, как только уровень жидкости достигает верхнего изгиба. Сифон можно заменить на трубку *5* (показана штриховой линией), соединенную с капельной воронкой. С помощью этой трубки можно периодически перекачивать собравшуюся в нижней части колонки жидкость в капельную воронку, если трубку с краном *1* присоединить к водоструйному насосу при закрытых кранах *9* и [illegible]. Поглотитель *6* помещают обычно на пористую стеклянную пластинку *7*.

Предложены колонки с эрлифтом (рис. 238,*б*,*в*), работающие в течение некоторого времени на одном и том же количестве

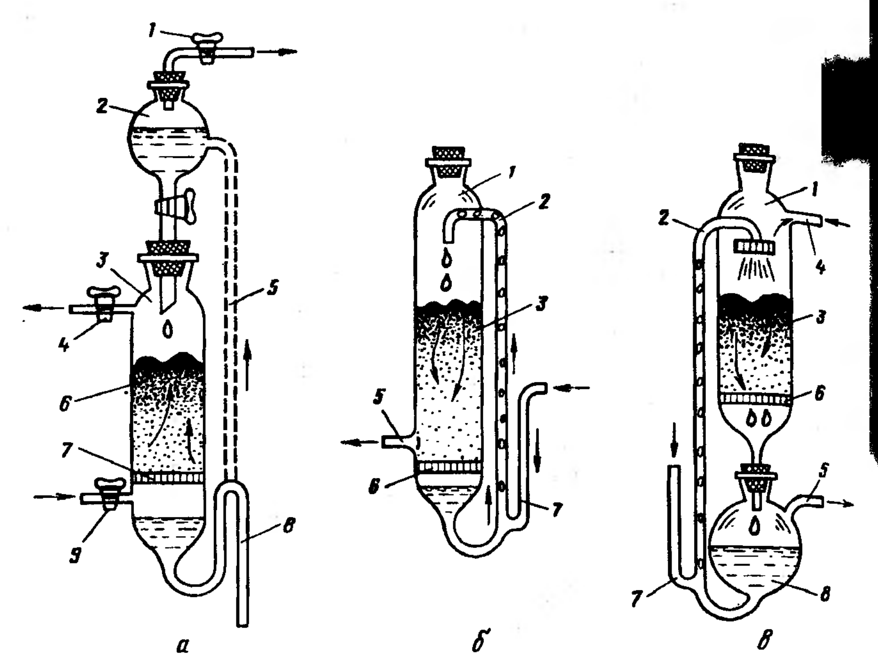


Рис. 238. Оросительные колонки с сифоном (*а*), эрлифтом (*б*) и с двумя вводами газа (*в*)

жидкого реагента. Газ поступает в такие колонки по трубке *7* в эрлифт *2* (см. разд. 8.2) и увлекает жидкость в верхнюю часть колонки *1*. Дополнительное давление газа, необходимое для работы эрлифта, не превышает 10 – 25 мм вод. ст. Пузырьки газа, выходя из узкого отверстия эрлифта, лопаются и разбрызгивают жидкость по насадке *3*. Стекающая жидкость проходит пористую пластинку *6*, а газ, освобожденный от части примесей, выходит через боковой отросток *5*. Трубка эрлифта должна быть достаточно узкой, чтобы обеспечить подъем жидкости. Газ можно подавать в колонку с эрлифтом одновременно и через две трубки *4* и *7* (рис. 238,*в*), а собирать жидкий поглотитель в приемнике *8*.

Для очистки газов нередко используют приборы, в которых сама колонка является эрлифтом (рис. 239,*а*). Газ, подаваемый с определенной скоростью через трубку *5*, увлекает за собой через насадку *3* жидкий реагент и сбрасывает часть его через боковую трубку *2* под пористую пластинку *4* для повторного использования. Такая колонка во время работы как бы "кипит". Ее диаметр, высоту насадки, избыточное давление и скорость газа подбирают экспериментально. Кран *6* служит для удаления отработанного жидкого поглотителя.

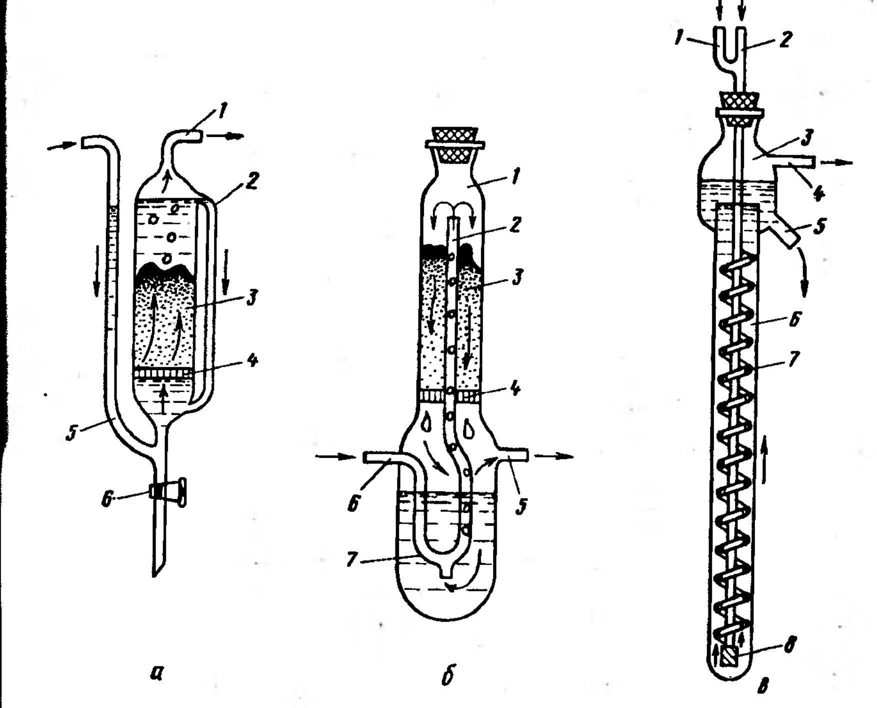


Рис. 239. Оросительные колонки с питающей трубкой (*а*), с внутренним эрлифтом (*б*) и змеевиковая Шполянского – Коростелевой (*в*)

Оросительная колонка с внутренним эрлифтом (рис. 239,*б*) содержит насадку *3* из стеклянных бус (можно использовать и любую другую). Газ, поступая в колонку *1* через трубку *6*, засасывает жидкость через отверстие *7* и выбрасывает ее на насадку *3*, тоже проходит насадку, пористую пластинку *4* и тем самым освобождается от примесей. Более или менее чистый газ выходит через трубку *5*, а жидкость возвращается в круговорот.

Прибор Шполянского – Коростелевой (рис. 239,*в*) служит для однократного использования жидкого реагента. Жидкость подается в колонку *6* через трубку *2*, в которую одновременно поступает через трубку *1* очищаемый газ. Газожидкостная смесь дробится, проходя пористый патрон *8*, и поднимается между витками змеевика *7* в сосуд *3*, из которого газ удаляется через трубку *4*, а жидкость сливается через трубку *5*. Змеевик *7* представляет собой стеклянную палочку, навитую на трубку *2*.

При использовании промывалок и оросительных колонок следует учитывать, что проходящий газ захватывает с собой часть жидкости в виде тумана, от которого следует освобождать-

ся, устанавливая за поглотительным сосудом склянки с сухими реагентами или фильтры для улавливания аэрозолей.

В качестве жидкого осушителя часто применяют серную кислоту (см. табл. 27). Ее нельзя использовать для удаления следов влаги из аммиака, галогеноводородов, H_2S, PH_3, AsH_3, NO_2, H_2C_2, NO. Она взаимодействует с ними. Серную кислоту применяют для осушения преимущественно благородных газов, хлора и брома, диоксидов углерода и серы, монооксида углерода и метана. В поглотительные колонки обычно не заливают H_2SO_4, а пропитывают ею кусочки пемзы или кизельгура, иногда перлита (см. разд. 1.5). Осушаемые газы не должны содержать примеси органических веществ, поскольку они восстанавливают H_2SO_4 до SO_2, что сопровождается появлением у кислоты коричневой окраски.

Подобно всем жидким осушителям и поглотителям, серная кислота может при прохождении газа распыляться с образованием стойкого тумана. Поэтому после промывалок и колонок с H_2SO_4 газ следует пропускать через слой (40 – 50 см) прокаленной асбестовой ваты или активированного угля.

Очистка газов от аэрозолей. Аэрозоль (от греч. *aer* – воздух и лат. *sol(utio)* – раствор) – газ, содержащий мельчайшие частицы твердой или жидкой фазы. Находящиеся в газе частицы размером не менее 10^{-5} мм долго не сохраняются во взвешенном состоянии и прилипают к твердой поверхности при столкновении с нею. Кроме того, они слипаются при столкновении друг с другом, образуя более крупные агрегаты размером 10^{-4} – 10^{-3} мм, которые уже более продолжительное время сохраняются в газе и составляют основную массу аэрозоля.

Удаление аэрозолей из газов проводят на конечной стадии очистки; тип используемого прибора зависит от размеров частичек. *Грубые частицы размером более 10^{-3} мм* отделяют от газа при помощи фильтров из пористого фторопласта (см. разд. 1.5) или пористого стекла, пластинки которого впаивают в различные стеклянные сосуды (рис. 240,*а–в*). На пористый стеклянный фильтр *1* дополнительно помещают вату *2* (рис. 240,*б,в*) из перхлорвиниловых или полистироловых волокон (см. разд. 1.3), длительно сохраняющих электростатический заряд, что повышает эффективность процесса фильтрации.

Наиболее полно извлекают из газов аэрозоли фильтры, содержащие нелетучую маслообразную жидкость *3* (рис. 240,*б*), которая не взаимодействует с проходящим газом, например силиконовое масло. Маслом иногда смачивают и волокнистый материал *2* (рис. 240,*б,в*).

Из газов, находящихся под повышенным давлением, аэрозоли удаляют при помощи устройства из толстостенного стекла с

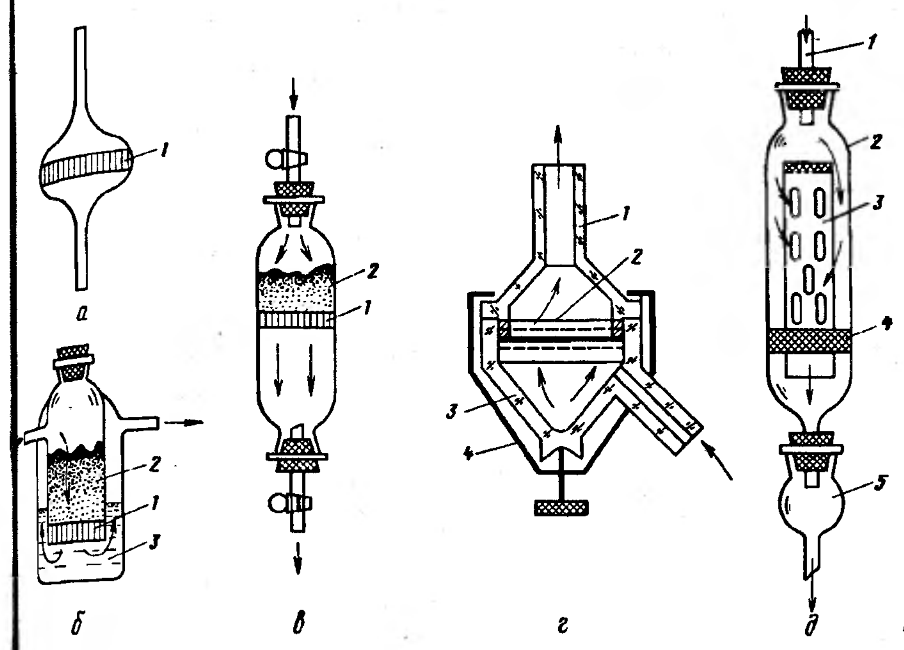


Рис. 240. Фильтры для улавливания аэрозолей: пластинчатый (*а*), с силиконовым маслом (*б*), двухтубусный (*в*), для газов под давлением (*г*) и Петрянова (*д*)

обоймой *2* (рис. 240,*г*) из титановой сетки или сетки из нержавеющей стали, в которой зажат либо бумажный фильтр, либо мембрана (см. разд. 1.5). Обойму помещают между двумя воронками *1* и *3* со специальными бортиками для захватов струбцины *4*. Устройство легко разбирается, что позволяет легко менять фильтры.

Частицы размером 10^{-4}–10^{-3} мм задерживаются при помощи фильтров Петрянова (см. разд. 1.5), укрепляемых на вставном патроне *3* (рис. 240,*д*) с отверстиями. Сверху патрон плотно закрыт, а открытый нижний его конец закреплен в пробке *4* сосуда *2*. Газ, попадая через трубку *1* в корпус *2* фильтра, проходит слой фильтра Петрянова, надетого на цилиндр *3*, и оставляет на нем аэрозольные частицы. Очищенный газ выводится через колпачок *5*.

Аэрозоли с размером частичек менее 10^{-4} мм удаляют при помощи тканевых фильтров (см. разд. 1.5), в которых между слоями ткани расположены электроды с разностью потенциалов порядка 10 кВ/см. Такие фильтры имеют сопротивление потоку газа всего 0,5 – 1,0 мм вод. ст.

10.4. Измерение давления газа

Давление (символ p, единица измерения – паскаль, Па) определяют силой, действующей перпендикулярно плоскости и равномерно по ней распределенной:

$$p = F/S, \qquad (10.1)$$

где F – сила, ньютон, Н; S – площадь, м^2.

Единица 1 Н/м^2 = 1 Па, а 1 атм = 101325 Па, внесистемная единица давления "бар" равна 10^5 Па.

Для измерения давления широко применяют ртутные и водяные манометры. С ними связаны еще две единицы измерения давления: миллиметр ртутного столба, сокращенно – мм рт. ст., или торр, и миллиметр водяного столба, сокращенно – мм вод. ст., или мм H_2O.

Обозначение единицы давления "торр" связано с именем Торричелли Эванджелиста (1608 – 1647) – итальянского физика и математика, ученика Г. Галлилея. Торричелли впервые изобрел ртутный барометр. Единица давления 1 торр равна гидростатическому давлению столба ртути высотой 1 мм на плоское основание при 0 °С. Единица давления 1 мм вод. ст. равна гидростатическому давлению столба воды высотой 1 мм на плоское основание при +4 °С.

Соотношения между единицами измерения давления: 1 торр = 133,322 Па, 1 атм = 760 торр, 1 торр = 13,5951 мм вод. ст., 1 мм вод. ст. = 9,807 Па = $= 7{,}678 \cdot 10^{-2}$ торр.

Для измерения давления применяют жидкостные, мембранные, пружинные, тепловые и электрические манометры различных конструкций с использованием простых и сложных электронных и оптических схем.

Манометры, предназначенные для измерения атмосферного давления, называют *барометрами* (от греч. *baros* – тяжесть и *metreo* – измеряю), для измерения давления ниже атмосферного – *вакуумметрами,* а для измерения разности двух давлений, ни одно из которых не является атмосферным, – *дифманометрами,* или *дифференциальными манометрами.*

Жидкостные манометры. Жидкостные манометры – самые простые и точные приборы для измерения давления. В таком приборе измеряемое давление (или вакуум) либо разность давлений уравновешиваются давлением столба манометрической жидкости, заполняющей прибор. Диапазон измерения давления жидкостными манометрами – от 10^{-4} до 10^5 Па (или от 10^{-6} до 760 торр). Жидкостные манометры делят на две большие группы: барометры и вакуумметры. Их применяют в основном для определения давления в лабораторных условиях и для проверки других манометров.

Манометрической жидкостью в жидкостных манометрах чаще всего является ртуть, а при малых диапазонах измерения давления – вода, этанол, толуол, силиконовое масло.

Ртуть в обычных условиях имеет очень небольшое давление пара и обладает неизмеримо малой способностью растворять газы. Однако высокое поверхностное натяжение ртути приводит к тому, что ее мениск даже в достаточно широких трубках имеет

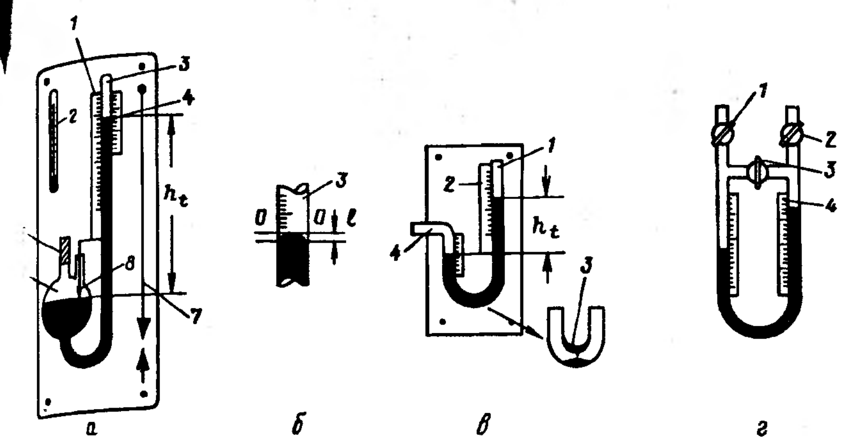


Рис. 241. Ртутный барометр (*а*). Высота мениска (*б*). U-образный барометр с открытым коленом (*в*) и U-образный дифбарометр (*г*)

выпуклый вид. Обусловленная этим явлением погрешность измерений для манометрических трубок с внутренним диаметром 8 мм составляет около минус 0,07 мм, а при диаметре 16 мм – примерно минус 0,01 мм.

Ртутные барометры делят на чашечные с вертикальным расположением барометрической трубки, U-образные и на приборы с наклонной барометрической трубкой.

В первом типе приборов чашка *5* (рис. 241,*а*), наполненная ртутью, непосредственно сообщается с атмосферой через защитный патрон *6*, а барометрическая трубка *3* имеет запаянный конец и снабжена наружной шкалой *1* с подвижной шкалой-нониусом *4*, позволяющей измерять положение мениска ртути с погрешностью ±0,1 мм. Положение мениска ртути и определяет внешнее атмосферное давление в мм рт. ст. Защитный патрон *6* служит для предотвращения попадания пыли на открытую поверхность ртути в сосуде *5*. Он содержит активированный уголь, пропитанный иодом, и закрыт с двух сторон полимерной ватой. Такой фильтр защищает ртуть от пыли и одновременно не позволяет проникать пару ртути из сосуда *5* в помещение.

Для приготовления адсорбента 20 г активированного угля пропитывают раствором, содержащим 5 г иода в 50 мл метанола, отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Прежде чем проводить какие-либо отсчеты, барометр устанавливают строго вертикально по отвесу *7*. Отклонение на 1° от вертикали вызывает погрешность в измерении давления ±0,1 мм при высоте столбика ртути h_t = 760 торр.

Отсчет значения h_t берут от нижней нулевой точки шкалы, когда острие *8* касается поверхности ртути, до верхней линии 0–0 мениска ртути в трубке *3* (рис. 241,*б*). При оценке положения мениска он должен находиться на уровне глаз. Вследствие отражения делений шкалы, нанесенных на трубку, от поверхности ртути, положение верхней точки мениска трудно заметить. Поэтому отсчет для барометрических трубок с нанесенными на них делениями рекомендуют брать на фоне передвижной полости бумаги или стекла, имеющей одну половину черную, а другую белую (см. рис. 81,*е*). Окулярную нить зрительной трубы для отметки 0–0 (на рис. не показана) устанавливают так, чтобы деления шкалы, если она нанесена на барометрическую трубку, оказались сбоку, а не перед глазами.

Истинное расстояние h_t^0, отвечающее температуре t между острием *8* и верхней точкой мениска 0–0 на шкале, отличается из-за термического расширения шкалы от произведенного отсчета h_t и равно:

$$h_t^0 = h_t[1 + \alpha(t - t_{ш})], \qquad (10.2)$$

где h_t – отсчет по шкале при температуре t; $t_{ш}$ – температура, при которой градуировалась шкала; α – коэффициент линейного расширения материала шкалы; значения α для стекла и латуни равны соответственно $1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-5}$ на 1 °С.

После приведения значения h_t к истинному h_t^0 вносят еще и температурную поправку. Тогда

$$h_0^0 = h_t^0/(1 + \beta t), \qquad (10.3)$$

где β – коэффициент объемного расширения ртути, равный $1{,}8168 \cdot 10^{-4}$ на 1 °С в температурном интервале 0 – 100 °С.

Эта поправка приводит объем ртути, отвечающий температуре t, к объему, занимаемому ею при 0 °С. Поэтому ртутные манометры в процессе измерения давления должны быть защищены от изменения температуры вдоль барометрической трубки. Погрешность в оценке температуры на 1 °С будет соответствовать погрешности 0,12 мм при определении давления.

Если ртутный барометр содержит над ртутью остаточный воздух, то исключить его влияние на показания прибора можно только калибровкой такого барометра по образцовому прибору.

Ртутный барометр U-образного типа с открытым концом *1* (рис. 241,*в*) имеет около изгиба сужение *3* для того, чтобы резкие колебания давления не привели к выбросу ртути. Этот тип манометров широко применяют для измерения давлений от 5 до 300 торр. При измерениях трубку *4* соединяют с системой повышенного давления, а трубку *1*, снабженную шкалой *2*, оставляют открытой на атмосферу. Тогда давление в системе, связанной с манометром через трубку *4*, будет равно алгебраической

Таблица 35. **Поправки на капиллярное понижение столба ртути в стеклянных трубках**

Диаметр мениска, мм	Поправки при высоте мениска l, мм								
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
5	0,39	0,76	1,10	1,41	1,64	1,84	–	–	–
6	0,26	0,51	0,75	0,96	1,15	1,30	1,42	–	–
7	0,18	0,37	0,53	0,69	0,82	0,94	1,04	1,13	–
8	0,13	0,26	0,38	0,50	0,61	0,70	0,78	0,84	0,90
9	0,10	0,20	0,29	0,38	0,45	0,52	0,59	0,64	0,69
10	0,08	0,15	0,21	0,28	0,34	0,39	0,45	0,49	0,53
11	0,06	0,11	0,16	0,21	0,26	0,31	0,35	0,38	0,41
12	0,04	0,08	0,13	0,16	0,20	0,24	0,27	0,29	0,32
13	0,03	0,07	0,10	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,25
14	0,03	0,05	0,07	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18	0,19
15	0,02	0,04	0,06	0,08	0,09	0,11	0,12	0,14	0,15
16	0,02	0,03	0,05	0,06	0,07	0,09	0,10	0,11	0,12
18	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,06	0,07	0,07
20	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04

Примечание. Высота мениска – это значение l (см. рис. 241,*б*) расстояние между верхней точкой мениска и его нижним краем.

сумме показаний барометра, расположенного вблизи, и данного барометра.

В показания этих двух барометров вносят все поправки, рассмотренные выше при описании барометра. Наиболее серьезным источником погрешностей является капиллярное понижение мениска ртути. В табл. 35 приведены поправки на это явление, которые прибавляют к наблюдаемой высоте ртутного столба.

Данными табл. 35 можно пользоваться только при работе с совершенно сухой и чистой ртутью (см. разд. 1.9). Из табл. 35 видно, что применение для манометров трубок небольшого внутреннего диаметра приводит к неприемлемо высоким значениям капиллярного понижения мениска ртути, которое сильно зависит от высоты мениска l. Поэтому применять для ртутных барометров и манометров трубки с диаметром меньше 8 мм не рекомендуют.

Если сечения левой и правой трубок барометра и манометра одинаковы и мениски ртути имеют одну и ту же высоту l, то никаких добавочных измерений проводить не нужно. Если же диаметры трубок разные и мениски ртути не одинаковы по высоте, то следует ввести поправку, представляющую собой разность поправок для верхнего и нижнего менисков.

Перед началом измерений U-образным барометром (рис. 241,*в*) проводят проверку нуля, соединив с атмосферой оба колена, а в дифбарометре (рис. 241,*г*), соединив оба колена между

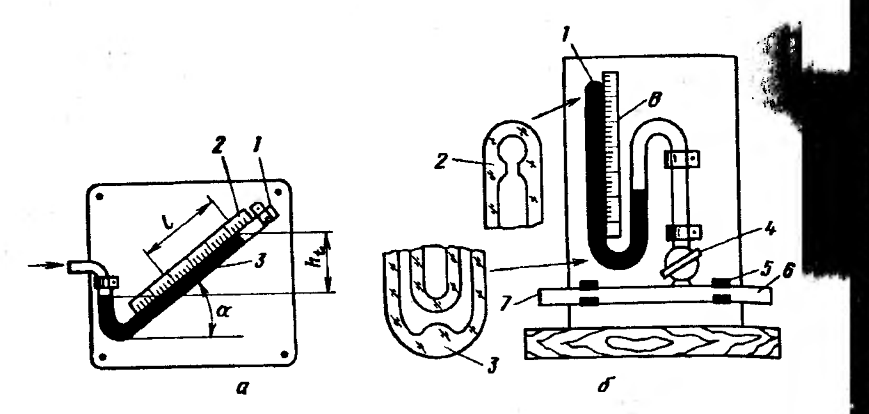


Рис. 242. Наклонный барометр (*а*) и U-образный вакуумметр (*б*)

собой при помощи крана *3* при закрытых кранах *1* и *2*. По закону сообщающихся сосудов уровни в обоих коленах при этом устанавливаются на одной горизонтали. Перемещая шкалу *4* вверх или вниз, совмещают ноль шкалы с этой горизонталью.

Наклонный барометр с открытым концом *1* (рис. 242,*а*) обладает более высокой чувствительностью к изменениям давления по сравнению с U-образным вертикальным барометром. В наклонном колене *3* ртуть продвигается на большее расстояние *l* и измеряемое давление ее столба по шкале *2* равно

$$h_t = l \sin\alpha, \qquad (10.4)$$

где α – угол наклона трубки к горизонтали.

Жидкостные вакуумметры – приборы для измерения небольших давлений газа в системе (вакуум от лат. *vacuum* – пустота). Вакуум считают низким, если давление соответствует 100 – 10^4 Па (примерно, 1 – 100 торр), среднему вакууму отвечает давление от 100 до 0,1 Па, и высокому – от 0,1 до 10^{-6} Па.

Для измерения *низкого вакуума* в интервале 600 – $4 \cdot 10^4$ Па (5 – 300 торр) в лабораториях широко используют U-образный вакуумметр (рис. 242,*б*). Он является составной частью любой установки по вакуумной перегонке жидкостей (см. разд. 8.4).

Высота вакуумметрической трубки *1* определяет значение измеряемого давления. Внутренний диаметр этой трубки равен 9 – 10 мм.

Критерием отсутствия воздуха в трубке *1* служит появление резкого звука, когда ртуть ударяется в запаянный конец трубки. Если в трубке *1* виден хотя бы мельчайший пузырек воздуха, вакуумметр нельзя использовать.

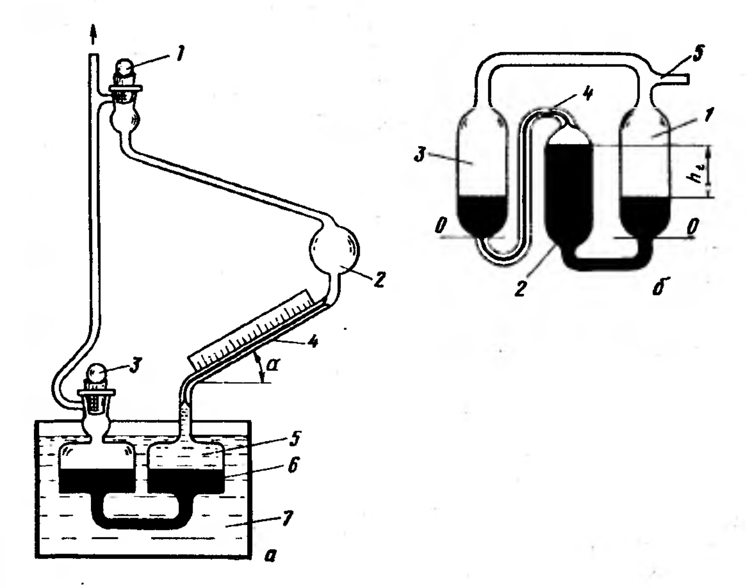


Рис. 243. Вакуумметры Гюйгенса (*а*) и Цимерли (*б*)

Манометрическая трубка *1* сужена в месте нижнего изгиба *3* и в верхней части *2* запаянного конца, чтобы предупредить сильный удар в запаянный конец при быстром впуске воздуха в манометр.

Точность измерения давления вакуумметром составляет 0,5 – 1,0 торр. Концы трубок *6* и *7* присоединяют один к прибору, в котором измеряют давление, другой – к вакуум-насосу. При выполнении работ под вакуумом до впуска воздуха в вакуумируемый прибор кран *4* следует закрывать во избежание загрязнения ртути. Кран открывают только на время снятия показаний вакуумметра. Перед работой вакуумметр проверяют по показаниям образцового вакуумметра.

Значение вакуума определяют по шкале *8* от верхней точки поверхности ртути в полностью заполненной ею трубке *1* до верхнего края мениска ртути, когда столбик ртути опустился. Стеклянные трубки вакуумметра прикреплены к деревянной стойке хомутами *5*.

Погрешность измерений давления этим вакуумметром достигает 10 Па.

Измерение *среднего вакуума* проводят при помощи вакуумметров Гюйгенса (рис. 243,*а*) и Цимерли (рис. 243,*б*).

Вакуумметр Гюйгенса состоит из двух сосудов *6* одинаковой формы диаметром 30 – 40 мм, наполненных ртутью и погру-

женных в термостат 7 с постоянной температурой. Правый резервуар содержит над ртутью нонановую кислоту 5 или н-дибутилфталат – жидкости с малым давлением пара и небольшой плотностью. Этот сосуд соединен с капилляром 4 диаметром 1,5 – 3,0 мм, расположенным под углом α равным 5 - 10°. Сосуд 2 служит для удаления из жидкости растворенных газов путем соединения его через кран 1 с глубоким вакуумом (см. разд. 10.8) при закрытом кране 3. Вакуумирование продолжают до появления давления пара жидкости 5. Предварительно из жидкости тщательно удаляют примесь воды (см. разд. 8.3). После подготовки прибора к работе закрывают кран 1 и открывают кран 3, соединяющий прибор с системой, в которой нужно измерить давление.

Температуру в термостате поддерживают близкую к комнатной с точностью ±0,05 °С. Если в первом сосуде над ртутью находится около 10 мл нонановой кислоты, то изменение температуры всего на 1 °С вызовет изменение длины столба жидкости в капилляре с внутренним диаметром 1,5 мм на 6 мм.

Манометр Гюйгенса позволяет измерять давление ниже 1 торр с погрешностью ±0,001 торр. Калибруют прибор по манометру Мак-Леода (см. ниже).

Гюйгенс Христиан (1629–1695) – нидерландский механик, физик и математик.

В вакуумметре Цимерли диаметр сосудов 1, 2 и 3 (рис. 243,б) не менее 16 мм. Такой диаметр исключает поправки на капиллярное понижение мениска ртути (см. табл. 35). Сосуды 1 и 3 соединены с прибором, в котором измеряется давление через трубку 5, а сосуд 2 соединен через капилляр 4 с сосудом 3. Такое соединение сосудов составляет основное отличие этого вакуумметра от U-образного вакуумметра (см. рис. 242,б).

Когда вакуумметр Цимерли соединен с прибором, в котором надо измерить вакуум, то оба столба ртути в сосуде 2 и капилляре 4 начнут опускаться до тех пор, пока их уровни не станут постоянными; при этом столб ртути разрывается в верхнем изгибе капилляра. Значение h_t покажет абсолютное давление в присоединенном к вакуумметру через трубку 5 приборе.

Чтобы подготовить вакуумметр к работе, через боковую трубку 5 наливают ртуть, пока сосуды 1 и 2 не наполнятся на 2/3 высоты. Затем вакуумметр откачивают до возможно более глубокого вакуума. При этом, чтобы удалить пузырьки воздуха, прилипшие к стенкам трубок, вакуумметр наклоняют назад почти до горизонтального положения. Затем, не отключая вакуума, его ставят вертикально и наклоняют влево, пока ртуть не потечет из верхней части сосуда 2 через капилляр 4 в сосуд 3. Во

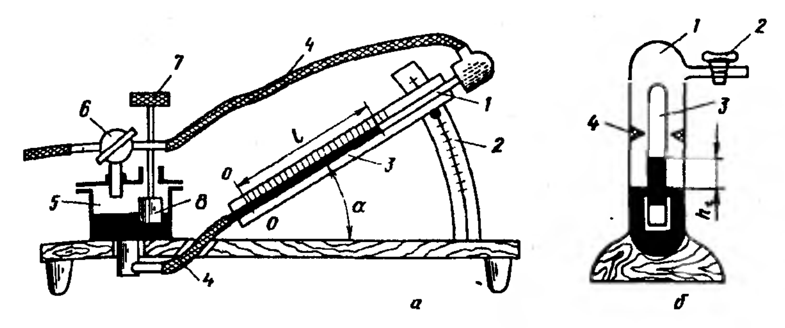


Рис. 244. Чашечный вакуумметр с наклонной вакуумметрической трубкой (*а*) и вакуумметр Дубровина (*б*)

время перетока ртути удаляются последние количества воздуха и образуется затвор, который препятствует попаданию воздуха в сосуд 2. Когда уровень ртути в сосуде 1 приближается к ее основанию, вакуумметр возвращают в вертикальное положение и в него после отключения вакуума осторожно впускают воздух. При этом ртуть поднимается в сосуде 2 и капилляре 4 до тех пор, пока оба столба ртути не сольются в верхнем изгибе капилляра, заполнив сосуд 2 и капилляр. Уровни ртути в сосудах 1 и 3 должны находиться приблизительно на 20 мм выше отметки 0–0.

Измерение *высокого вакуума* проводят при помощи жидкостных чашечных вакуумметров с наклонной вакуумметрической трубкой, вакуумметров Дубровина, Мак-Леода и Гурского.

Чашечный вакуумметр с переменным наклоном вакуумметрической трубки 1 (рис. 244,*а*) позволяет измерять вакуум в пяти диапазонах от 0 до 1800 Па (от 0 до 16 торр) с погрешностью 0,5 – 1,0%, определяемой погрешностью самого прибора, ошибкой отсчета показаний по шкале 3 и несоответствием действительного и расчетного значений плотности вакуумметрической жидкости [см. уравнение (10.5)].

Стеклянная трубка 1 имеет длину 250 – 300 мм с внутренним диаметром около 4 мм. Дуга 2 содержит пять отверстий для фиксированного наклона трубки. Корректировку нулевого показания 0–0 осуществляют вращением регулировочного винта 7, перемещающего плунжер-вытеснитель 8 в чашке 5. Плунжер при погружении или подъеме изменяет уровень вакуумметрической жидкости в сосуде 5, а следовательно, и в трубке 1. В качестве манометрической жидкости помимо ртути чаще всего применяют этанол с концентрацией 95,5% (об.).

Значение давления определяют из соотношения

$$p = l[\sin\alpha + d_2^2/(d_1^2 - d_3^2)]\rho g, \qquad (10.5)$$

где p – давление, г/(см · с^2); l – длина манометрической жидкости в трубке 1, см; α – угол наклона трубки; d_1 и d_2 – внутренние диаметры соответственно

чашки 5 и трубки 1; d_3 – наружный диаметр плунжера 8; ρ – плотность 95,5%-го этанола составляет 0,810 г/см^3; g – ускорение свободного падения, равное 980,665 см/с^2

Трехходовой кран 6 служит для присоединения прибора к вакуумируемой системе и корректировке нулевого показания шкалы 3. Резиновые трубки 4 соединяют части прибора.

Вакуумметр Дубровина (рис. 244,*б*) позволяет растянуть шкалу давлений и тем самым увеличить точность измерений почти в 25 раз. В вакуумметре находится запаянная в верхнем конце свободно плавающая в ртути трубка 3 высотой 300 мм и внутренним диаметром 9 мм. Боковое смещение трубки ограничено тремя направляющими конусами 4, приваренными к сосуду 1 и слегка касающимися наружной стенки трубки 3.

Перед измерением трубка 3 полностью заполнена ртутью и плавает в сосуде 1. При уменьшении давления в этом сосуде трубка начинает всплывать, а уровень ртути в ней понижается. Значение h_t отвечает измеряемому давлению в системе. С уменьшением давления на 1 торр значение h_t уменьшается на 1 мм. Нижний предел измерения давления этим прибором лежит около 1 Па (0,01 торр).

Если вместо ртути использовать силиконовое масло (см. разд. 1.7), то нижний предел измерения давления может быть доведен до 8 · 10^{-2} Па (6 · 10^{-4} торр).

Дубровин Александр Иванович (1855–1922) – русский врач и общественный деятель.

Вакуумметр Мак-Леода (рис. 245,*а*) применяют для измерения высокого вакуума в пределах от 0,01 до 100 Па (10^{-4} - 1,0 торр). Он служит также для калибровки и проверки остальных вакуумметров. Измерения, проводимые при помощи этого прибора, основаны на предположении справедливости закона Бойля – Мариотта для низких давлений.

Мак-Леод Джон (1877–1935) – канадский химик-органик, лауреат Нобелевской премии.

Бойль Роберт (1627 – 1691) – английский физик и химик. Закон открыл в 1660 г. Этот же закон независимо от Бойля был открыт французским физиком Э. Мариоттом.

Для измерения давления вакуумметр Мак-Леода присоединяют к вакуумной системе через вакуумный кран 1. После создания в приборе вакуума открывают трехходовой кран 7, связывающий манометр через трубку 9 с атмосферой, под давлением которой ртуть поднимается из склянки 10 вверх. При своем движении ртуть отсекает в резервуаре 5 вместимостью от 100 до 300 мл объем газа V_0, занимающий этот резервуар, и связанный с ним объем капилляра 4 длиной 80 мм и диаметром 0,7 – 1,6 мм. Рядом с капилляром 4 расположен капилляр 2 того же диаметра длиной 200 мм. Ртути дают подняться в капилляре 2, пока она не достигнет положения *A* на уровне вершины капилляра 4. Ртуть в этом капилляре доходит лишь до более низкой точки *B*, сжимая газ в сосуде 5 и в капилляре 4 до объема V_1. Как только ртуть в капилляре 2 достигнет уровня *A*, кран 7 закрывают.

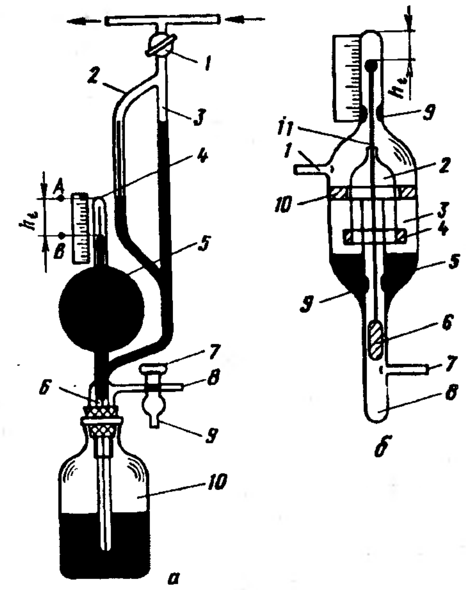


Рис. 245. Вакуумметры Мак-Леода (*а*) и Гурского (*б*)

Давление сжатого в капилляре 4 газа после такой операции равно измеряемому давлению системы плюс давление столба ртути между уровнями *A* и *B*. Если h_t – высота столба ртути, определяемая по рядом расположенной шкале, а давление *p* системы ничтожно мало по сравнению с давлением этого столба ртути, то из закона Бойля – Мариотта следует, что

$$p = h_t V_1 / V_0, \tag{10.6}$$

где *p* – измеряемое давление, торр; V_1 – объем сжатого газа в капилляре 4, мл; V_0 – объем сосуда 5 и капилляра 4, мл.

Так как капилляр 4 имеет постоянный диаметр, имеем

$$V_1 = h_t V_l, \tag{10.7}$$

где V_l – объем капилляра на единицу его длины *l*, см^3.

Отсюда

$$p = h_t^2 (V_l / V_0), \tag{10.8}$$

т. е. давление газа в системе (в торр) пропорционально квадрату высоты столба ртути в капилляре 4. Отношение V_l/V_0 определяют заранее, тщательно измеряя объем капилляра 4 и общий объем сосуда 5 и капилляра 4.

После измерения давления вакуумметр соединяют при помощи крана 7 с вакуумным насосом, присоединяемым к трубке 8, и ртуть снова опускается в склянку 10.

Вакуумметр Мак-Леода дает неправильные результаты при измерении давления легко конденсирующихся газов, а также газов, содержащих примеси NH_3, CO_2, H_2O, HCl, SO_2 и других

им подобных не подчиняющихся закону Бойля – Мариотта. Поэтому между вакуумметром и вакуумной системой ставят ловушки (см. разд. 10.9) с жидким азотом для вымораживания таких примесей.

Вакуумметр Мак-Леода неприменим также для контроля в быстро изменяющемся вакууме. Как правило, на одно измерение уходит 15 – 25 с, в течение которых вакуумметр отключен от вакуумной системы.

Поплавковый вакуумметр Гурского (рис. 245,*б*) позволяет непрерывно и непосредственно измерять давление в диапазонах $10^{-6} - 10^{-4}$ торр и $10^{-4} - 10$ торр.

Он состоит из поплавка *2*, погруженного в ртуть *5* (на рисунке поплавок поднят) и имеющего несущее кольцо *4* и груз *6*. Груз подобран таким образом, чтобы поплавок имел стабильное вертикальное положение и его вехний и нижний штоки меньше касались направляющих выступов *9* верхней и нижней (находится в ртути) трубках сосуда *3*. Трубка *7* соединена с вакуумом, значительно более низким, чем измеряемый. Трубка *1* связана с исследуемой системой. Когда внутри и снаружи поплавка давление одинаково, головка штока *11* находится в самом верхнем положении. Если давление в системе выше контрольного в трубке *8* и внутри поплавка, то последний погружается в ртуть на глубину h_t. Тогда измеряемое давление p (в торр) равно

$$p = h_t/C,\ C = d^2/(D - d^2), \qquad (10.9)$$

где d и D – соответственно внутренний и внешний диаметры поплавка, мм.

Деформационные манометры. К этому типу манометров относят приборы, в которых измеряемое давление определяют по деформации упругих элементов: трубчатых пружин, плоских и гофрированных мембран, мембранных коробок, полых кварцевых спиралей и ложечек.

Мембранный манометр служит главным образом для измерения атмосферного давления при проведении некоторых экспериментов с газами и для измерения небольших давлений в замкнутых пространствах. На рис. 246,*а* приведен манометр с металлической коробкой *3*, из которой выкачан воздух. Коробка имеет гофрированную мембрану *4*. При увеличении внешнего давления мембрана вдавливается в коробку и приводит в движение связанный с нею рычажной механизм *2* и стрелку *1*, указывающую на значение внешнего давления. Такие манометры называют еще *анероидами*. Калибруют анероид по ртутному манометру.

Анероид может измерять давление в интервале от 100 до 10^7 Па с погрешностью 0,5 – 2,5%. Значение измеряемого дав-

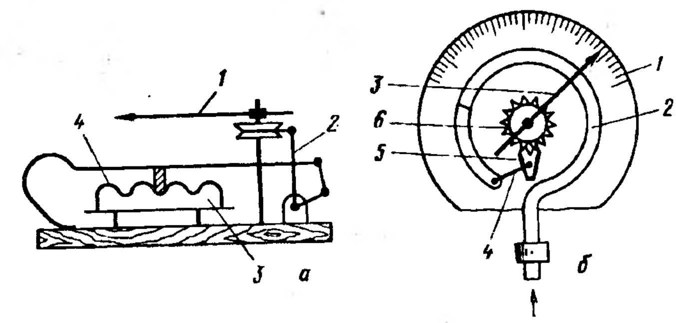


Рис. 246. Анероид (*а*) и манометр Бурдона (*б*)

ления (чувствительность анероида) зависит от толщины мембраны, диаметра коробки, свойств материала, из которого изготовлена коробка и мембрана, глубины и формы гофрировки.

Манометр Бурдона содержит одновитковую плоскую пустотелую металлическую трубку *2* (рис. 246,*б*), выполняющую роль упругого элемента. Трубку перед измерением соединяют с источником давления. При повышении давления трубка стремится выпрямиться, при этом ее свободный конец совершает движение, приблизительно пропорциональное измеряемому давлению. Это движение передается при помощи рычага *4*, зубчатого сектора *5* и колеса *6* стрелке *3*. Отсчет давления по перемещению стрелки является довольно грубым, но удобным.

Диапазон измеряемого давления манометром Бурдона составляет от 0,1 до 2500 МПа с погрешностью 0,2 – 4,0%.

Вакуумметр Боденштейна (рис. 247,*а*) состоит из полой кварцевой спирали *2*, находящейся в сосуде *3*, и кварцевой нити *4*, на конце которой закреплено либо зеркало *6* для наблюдения за поворотом нити, либо острие *7*, отклоняющееся от нулевого положения (расположенного под ним острого конуса). Движение острия и зеркала происходит тогда, когда прибор через трубку *5* присоединяют к вакуумной системе. Воздух, находящийся в расширении *1* и спирали, раскручивает ее. Отсчеты показаний отклонения светового луча или иглы производят с помощью лупы *8* или микроскопа. Прибор реагирует на изменение давления в 5 – 10 Па. Перепад давлений между внутренней частью спирали и окружающим ее пространством не должен превышать $2 \cdot 10^4$ Па (150 торр).

Вакуумметр Боденштейна можно использовать в сильно агрессивной среде, так как газы в нем приходят в соприкосновение только с кварцем. Он выдерживает также нагревание до 500 °С без заметного изменения положения нулевой точки. Однако при использовании таких вакуумметров необходимо обеспечить

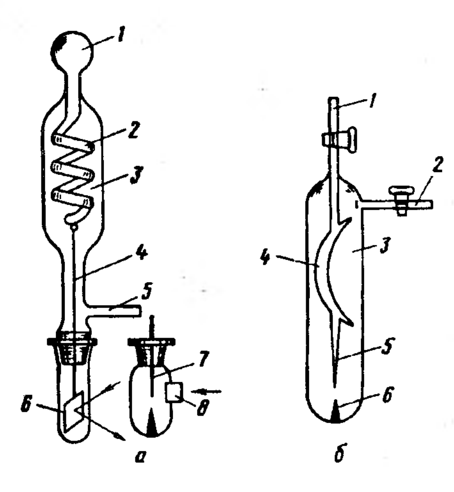


Рис. 247. Кварцевые вакуумметры Боденштейна (*а*) и ложечковый (*б*)

надежное крепление прибора, исключающее какие-либо сотрясения. Диапазон измеряемого давления вакуумметрами Боденштейна составляет $10^3 - 10^5$ Па (10 - 760 торр).

Боденштейн Макс (1871–1942) – немецкий химик, исследовал кинетику газовых химических реакций.

Ложечковый вакуумметр (рис. 247,*б*) состоит из сосуда *3*, пустотелой кварцевой ложечки *4*, имеющей на конце острие *5*, выполняющее функции стрелки, и указателя нулевого положения *6*. Этот прибор является чувствительным датчиком, его соединяют через трубку *2* со стандартным вакуумметром. Перед измерением давления сосуд *3* откачивают так, чтобы оставшийся в нем воздух имел меньшее давление, чем давление в измеряемой системе. Затем трубку *1* соединяют с этой системой. Ложечка из-за разности давлений изгибается, и острие *5* отклоняется от указателя нулевого положения *6*. После этого в сосуд *3* осторожно впускают воздух и следят за положением острия *5*. При совпадении его с указателем нулевого положения *6* закрывают кран на трубке *2* и отмечают значение давления, показываемого вакуумметром, присоединенным к трубке *2*.

Толщина стенки ложечки составляет 0,5 – 0,8 мм, а диаметр острия *5* 1,5 – 2,0 мм при длине 150 – 200 мм. Если к сосуду *3* присоединить микроскоп с окуляром, имеющим шкалу, и прокалибровать отклонения острия по стандартному вакуумметру, то надобность в отдельном вакуумметре отпадает.

Тепловые вакуумметры. Тепловые вакуумметры применяют для измерения значений среднего вакуума в интервале от 1 до 10 Па. Их действие основано на линейной зависимости теплопроводности газов от давления. Несмотря на некоторые недостатки тепловых вакуумметров – зависимости показаний от состава газа и температуры окружающей среды, инерционности и погрешности измерений, достигающей 10 – 40%, – они успешно конкурируют с ртутными вакуумметрами, так как в них не используется ртуть. Что касается погрешности измерений, то она самая маленькая среди электронных вакуумметров. Например, у

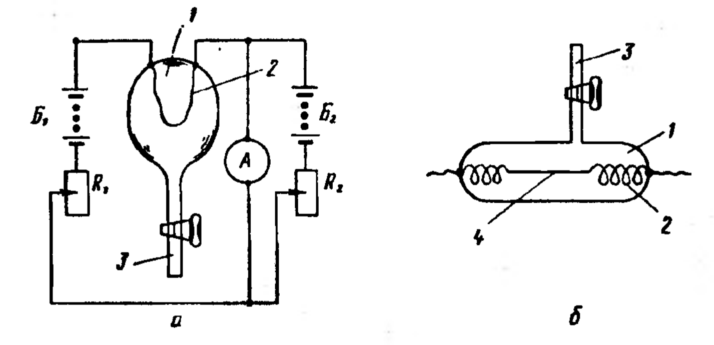


Рис. 248. Манометр Пирани со свободно подвешенной нитью (*а*) и с натянутой нитью накаливания (*б*):

а: *1* – колба; *2* – нить накаливания; *3* – трубка; А – миллиамперметр; $Б_1$ и $Б_2$ – постоянные источники тока с напряжением соответственно 4 и 20 В; R_1 и R_2 – реостаты с сопротивлением 25 Ом

ионизационных и магнитных электроразрядных вакуумметров погрешность составляет соответственно 30 – 50% и 60%.

Наиболее известен среди тепловых вакуумметров – *вакуумметр Пирани.*

Прибор представляет собой стеклянный баллон *1* (рис. 248,*а*) диаметром 12 – 15 мм, в котором свободно подвешена платиновая нить *2* диаметром 0,06 мм и длиной 70 мм. Стеклянный баллон с такой подвеской укрепляют только вертикально. В других конструкциях (рис. 248,*б*) нить *4* растягивают в баллоне при помощи пружин *2*. В этом случае баллон *1* может занимать любое положение. Баллон соединяют через трубку *3* с прибором, давление в котором надо измерить.

Если проволоку нагреть электрическим током, то окружающий ее газ (в зависмости от давления) понизит температуру нити за счет теплопроводности, в результате изменится и электропроводность проволоки. Мерой давления будет служить значение силы тока, необходимой для поддержания свечения нити. (Баллон с нитью затемняют чехлом или закрашивают в черный цвет, оставляя окно для наблюдения за свечением нити.)

Установлено, что достаточно изменения силы тока всего на ±5%, чтобы яркость свечения накаленной нити изменилась на 50%. Температуру нити определяют визуально по яркости накаливания или при помощи термопары, приваренной к центру нити.

Калибруют манометр Пирани по ртутному манометру для каждого газа отдельно. Для этого его соединяют через трубку *3* с вакуумной системой, в которой вакуум несколько больше рабочего, например 10^4 Па (100 торр). Затем при помощи реостата R_1 устанавливают ток, при котором нить начинает светиться

(около 450 °С). Ток, протекающий через миллиамперметр *А*, компенсируется встречным током от батареи $Б_2$, регулируемым реостатом R_2. Положение ручки реостата R_2 фиксируют и в дальнейшем не изменяют. При уменьшении давления ток, необходимый для поддержания свечения нити на прежнем уровне, падает, и нить гаснет, схема разбалансируется и стрелка миллиамперметра (50 – 100 мА) отклоняется. Это отклонение и является мерой давления газа в баллоне *1*. Восстанавливают свечение нити реостатом R_1.

Наибольшая чувствительность манометра Пирани лежит в области 10 – $4 \cdot 10^3$ Па (0,07 – 30 торр), где сила тока линейно зависит от логарифма давления газа.

10.5. Измерение давления пара вещества

Определение давления пара основано либо на непосредственном измерении давления, создаваемого паром, находящимся в фазовом равновесии с жидким или твердым веществом, либо путем косвенных наблюдений за поведением пара в предположении, что он обладает свойствами идеального газа.

Для определения давления пара вещества можно применять практически любой тип манометра. Однако многие исследователи предпочитают использовать для этой цели специально сконструированные приборы, получившие название *тензиметров* (от латин. *tendere* – натягивать, напрягать + ... метр).

Тензиметр объединяет в одно целое, без каких-либо переходных узлов, манометр и нагреваемый сосуд с веществом, давление пара которого измеряют. Прибор позволяет и произвести отбор порции пара для определения его молекулярного состава.

Известно много различных тензиметров, среди которых наиболее простыми являются приборы, в которых пар находится в изолированном от внешней среды объеме, и приборы, позволяющие переносить пар вещества потоком инертного газа. Первые получили название *статических*, а вторые – *динамических тензиметров*.

Статические тензиметры. В приборах этого типа часто применяют принцип работы вакуумметров Боденштейна и ложечкового (см. рис. 247).

Тензиметр Суворова (рис. 249,*а*) изготавливают из стекла с малым термическим коэффициентом линейного расширения (стекло марки ТС или "пирекс", см. разд. 1.1), позволяющего использовать прибор в температурном интервале 30 – 500 °С.

В этом тензиметре к стеклянной мембране *12* диаметром 10 - 20 мм приваривают строго по центру стеклянную нить *8* толщиной около 1 мм. Под мембраной снаружи к трубке сосуда *14*

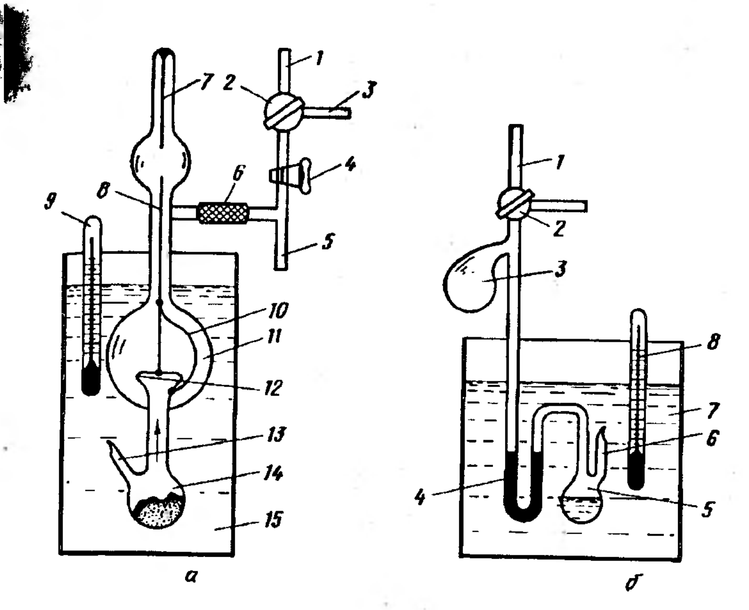


Рис. 249. Тензиметр Суворова (*а*) и изотонископ Смита – Меньеса (*б*):
б: *1* – трубка; *2* – трехходовой кран; *3* – сосуд для ртути; *4* – нуль-манометр; *5* – сосуд с веществом; *6* – отросток; *7* – термостат; *8* – термометр

приваривают вторую нить *10* такой же толщины и концы их спаивают на расстоянии 100 – 150 мм от поверхности мембраны. При колебаниях мембраны нить *8* перемещается вдоль своей оси, что приводит к изгибу иглы (из-за неподвижности нити *10*) вправо или влево относительно индикатора нуля *7*. Система двух нитей увеличивает смещение иглы примерно в 100 раз относительно изменения положения мембраны. Конструкция прибора позволяет наблюдать за колебаниями иглы вне термостата *15*.

Чтобы измерить давление пара, навеску вещества массой не более 1 г вводят через отросток *13* в сосуд *14* после чего из него удаляют воздух и отросток запаивают. Тензиметр присоединяют при помощи вакуумного шланга *6* к компенсационно-измерительному узлу *1* – *5*.

Трубку *5* присоединяют к вакуумметру, а трубку *1* к вакуумному насосу. Трубка *3* связана через трехходовой кран *2* с атмосферой. Кран *4* во время работы прибора должен быть всегда закрыт. Его открывают только для компенсации давления в камере *14*.

После загрузки вещества прибор помещают в термостат *15* с заданной температурой, контролируемой термометром *9*. Давление пара вещества снизу на мембрану *12* вызывает смещение

иглы 8 относительно индикатора 7. Для возвращения иглы к исходному положению в сосуд 11, вакуумированный перед опытом, осторожно впускают воздух через трубку 3, открыв кран 4, и отмечают по вакуумметру, присоединенному к трубке 5, давление, которое и будет давлением пара вещества.

Суворов Андрей Владимирович (р. 1926) – русский физикохимик, изучающий термодинамику газообразного состояния вещества.

Изотонископ Смита – Меньеса (рис. 249,*б*) представляет прибор с встроенным ртутным манометром. В изотонископ (от греч. *isos* – равный, одинаковый + *tonos* – напряжение + *skopeō* – наблюдаю, смотрю) через отросток 6 вносят в сосуд 5 исследуемое вещество, а в сосуд 3 осторожно наливают через трубку 1 и трехходовой кран 2 ртуть. Отросток 6 запаивают и весь прибор тщательно вакуумируют через трубку 1. Затем изотонископ наклоняют и переливают всю ртуть в манометр 4, предварительно закрыв кран 2. В таком виде прибор готов для измерения давления пара вещества, находящегося в сосуде 5.

Изотонископ погружают в термостат 7. Давление пара вещества вызывает повышение столбика ртути в левом колене манометра. Для выравнивания уровней ртути в коленах манометра в него через трубку 1 при открытом кране 2 осторожно впускают воздух и отмечают давление по манометру, присоединенному через боковую трубку трехходового крана. Это давление и будет давлением пара вещества, находящегося в сосуде 5. Одновременно записывают показания термометра 8.

Существенный недостаток изотонископа – контакт пара с ртутью или другой манометрической жидкостью, что ограничивает круг веществ, давление паров которых возможно определить с помощью этого прибора.

Динамические тензиметры. В приборах такого типа над нагретым твердым веществом пропускают газ, который насыщается парами вещества, а затем от них освобождается, что и позволяет установить давление пара. Динамические тензиметры дают надежные результаты только в том случае, если давление пара заметно меньше давления газа-носителя. Обычно верхним пределом считается давление пара порядка (1 – 3) · 10^4 Па (100 - 200 торр).

Тензиметр с потоком газа-носителя (рис. 250,*а*) состоит из следующих узлов: реометра 1, термостата 3, сатуратора 4, конденсатора 5 и газометра 7 с приемником жидкости 8.

Газ-носитель, проходя реометр, поступает в сатуратор с исследуемым веществом. Температура сатуратора поддерживается постоянной и контролируется термометром 2. В сатураторе газ-носитель насыщается паром вещества и поступает в конденса-

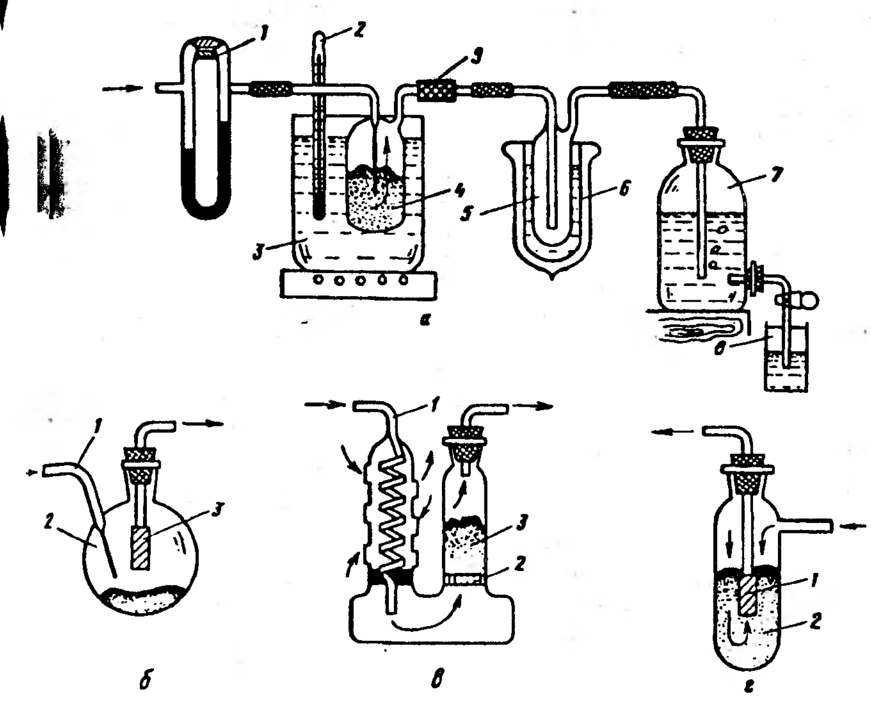


Рис. 250. Прибор для измерения давления пара методом потока (*а*) и сатураторы (*б* – *г*):

б: 1 – капилляр; 2 – колба с веществом; 3 – пористый стеклянный патрон;
в: 1 – стеклянный змеевик; 2 – пористая стеклянная пластинка; 3 – вещество;
г: 1 – пористый стеклянный патрон; 2 – вещество

тор, охлаждаемый в сосуде Дьюара 6. В конденсаторе происходит десублимация вещества, а газ-носитель собирается в газометре для определения объема при строго определенных атмосферном давлении и температуре. Вместо объема газа измеряют объем вытесненной из газометра воды.

Давление пара вещества *p* (в торр) находят по уравнению состояния идеального газа, допуская, что парциальное давление пара мало по сравнению с общим давлением газа-носителя:

$$p = m_{\text{B}}RT/M_{\text{B}}V, \qquad (10.10)$$

где m_{B} – масса конденсата, г; M_{B} – молярная масса вещества пара, г/моль; *R* – универсальная газовая постоянная, равная 62,363 л · торр/(моль · К); *T* – температура, К; *V* – объем прошедшего газа-носителя, л.

Для расчета давления пара *p* применяют и другие соотношения. Если исходить из уравнения Дальтона для идеальных газов:

$$p = p_x + p_г \qquad (10.11)$$

(где *p* – общее давление; p_x – определяемое парциальное давление пара вещества; $p_г$ – парциальное давление газа-носителя), то

объединяя уравнение (10.11) с уравнением Менделеева – Клапейрона, получим

$$p_x = pn_x(n_x + n_г), \qquad (10.12)$$

где n_x и $n_г$ – число молей вещества, обнаруженного в конденсаторе 5 и число моделей инертного газа-носителя, собранного в газометре 7.

Дальтон Джон (1766–1844) – английский химик и физик, открывший закон кратных отношений и обосновавший основные идеи химической атомистики.

Важной частью установки, в которой используется метод потока, является сатуратор 4, где происходит насыщение газа-носителя паром вещества и выравнивание их температур. Отдельные виды сатураторов приведены на рис. 250,*б–г*.

В сатураторе поверхность контакта вещества с газом-носителем должна быть возможно большей для насыщения последнего паром. Чтобы предотвратить диффузию пара в направлении, обратном потоку газа, входная трубка *1* сатуратора (рис. 250,*б,в*) оканчивается либо капилляром, либо змеевиком. Иногда используют только пористый стеклянный патрон *1* на выходной трубке (рис. 250,*г*).

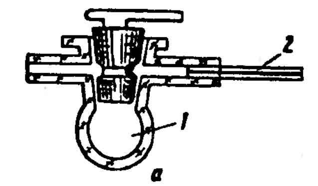
Уменьшение термодиффузии пара в направлении потока газа-носителя достигается введением в выводную трубку сатуратора перед конденсатором пористого стеклянного фильтра *9* (рис. 250,*а*) и *3* (рис. 250,*б*) или пористой стеклянной пластинки *2* (рис. 250,*в*). Чтобы газ-носитель принял температуру пара перед прохождением через вещество, его вначале направляют в стеклянный змеевик (рис. 250,*в*). Как правило, скорость газа-носителя поддерживают в интервале от 1 до 50 мл/мин, регулируя ее реометром *1* (рис. 250,*а*). При меньшей скорости увеличивается диффузия пара в сторону, обратную движению потока газа-носителя, а при больших скоростях последний не насыщается паром.

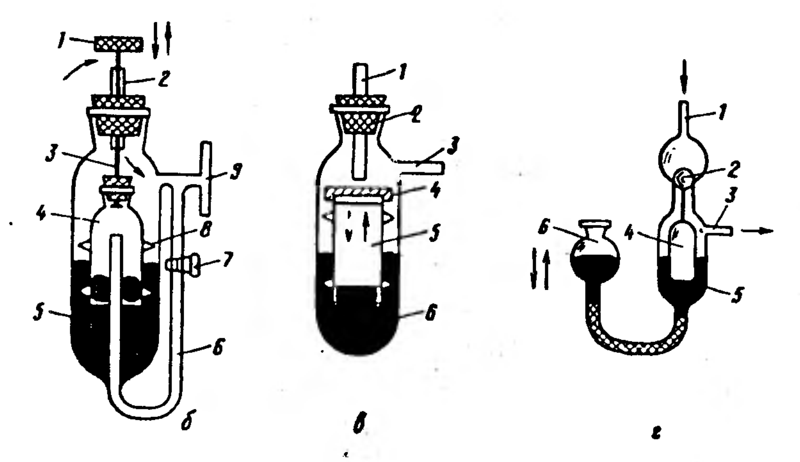
10.6. Регулирование давления

Приборов для регулирования давления газа в реакторе или какой-либо системе очень много. Ежегодно их перечень пополняется новыми конструкциями. Общее название регуляторов давления – *маностаты*. В этом разделе приведены только наиболее распространенные типы маностатов, которые легко сделать в лаборатории. Рассмотрены также схемы маностатов, пригодные для создания приборов, наиболее полно отвечающих целям эксперимента.

В простых лабораторных работах давление газа можно регулировать, сжимая резиновый шланг зажимом Гофмана (см. рис. 37,*а*) или стационарным винтовым зажимом (см. рис. 37,*д,е*). Можно перекрывать поток газа краном или клапаном, что подробно рассмотрено в разд. 2.4.

Рис. 251. Регуляторы давления: кран с капилляром (*а*), маностат Декарта (*б*) и его модификации (*в, г*)





Самым простым приспособлением для регулирования давления в вакуумной системе служит вакуумный кран *1* с капилляром *2* (рис. 251,*а*). Кран и капилляр имеют пришлифованные поверхности. Если заготовить набор капилляров с разным внутренним диаметром, то можно грубо регулировать количество проходящего через кран газа.

Чувствительными к изменению давления являются маностат Декарта и его модификации.

Поплавковый маностат Декарта включают между вакуум-насосом и прибором, в котором создают вакуум, через тройник *9* (рис. 251,*б*). Полый поплавок *4* соединяют через трубку *6* и кран *7* с прибором. На поплавке в резиновой пробке укреплен стальной шток *3*, соединенный через тонкую трубку *2* с резиновой пластинкой *1*. Для вакуумирования прибора открывают кран *7* и соединяют тройник *9* с вакуумом. Воздух из маностата откачивают до давления, которое нужно будет поддерживать. После этого кран *7* закрывают. Если давление в приборе понизится, то уровень ртути в поплавке тоже понизится, и поплавок поднимется вместе с резиновой пластинкой *1* и откроет верхнее отверстие трубки *2*, через которое наружный воздух проникнет в сосуд *5* и прибор, восстанавливая прежнее давление.

Поплавок *4* снабжен шипами *8*, удерживающими его в вертикальном положении. Трение между шипами и стенкой сосуда *5*

должно быть минимальным, иначе чувствительность маностата уменьшится. Если внутренний диаметр трубки *2* равен 2 мм, то можно регулировать давление до $3 \cdot 10^4$ Па (200 торр), а при диаметре 1 мм $(3-4) \cdot 10^4$ Па (200 – 300 торр). Точность регулирования зависит от конструкции и материала запорного приспособления.

Одной из модификаций маностата Декарта является прибор, показанный на рис. 251,*в*. В нем трубка *3* соединена с вакуумной системой, а трубка *1* – с вакуум-насосом и вставлена во фторопластовую пробку *2* плотно, но подвижно. Поплавок *5* закрыт сверху резиновой пластинкой *4* и плавает в ртути. Перед использованием прибора трубку *1* немного поднимают и из пространства над поплавком откачивают воздух до давления несколько ниже того, которое необходимо регулировать. При откачивании пластинка *4*, имеющая вид колпачка, приподнимается и выпускает воздух из поплавка, поднимающегося на поверхность ртути. Если теперь в сосуд *6* впустить воздух, то ртуть почти целиком заполнит поплавок. Поэтому в сосуде *6* перед откачкой воздуха должно находиться столько ртути или другой жидкости, чтобы ее было достаточно для заполнения внутреннего объема поплавка.

Когда заданный вакуум достигнут, трубку *1* опускают до соприкосновения с резиновой пластинкой *4*. При понижении давления в регулируемой системе пластинка плотно закроет трубку *1* и даже присосется к ней, и удаление газа из системы прекратится. Достигнутый вакуум будет удерживаться на каком-то постоянном уровне. Если давление возрастет, то поплавок опустится и откроет трубку *1* для удаления появившегося избыточного газа.

Другой модификацией поплавкового маностата является прибор, изображенный на рис. 251,*г*. При повышении давления газа, поступающего по трубке *1*, уровень ртути в сосуде *5* понижается, и поплавок *4* опускается вместе со связанным с ним шариком *2*, который и закрывает отверстие, прекращая поток газа. Заданное значение давления регулируют вертикальным перемещением ртутного резервуара *6*. Поплавок должен иметь большой диаметр, близкий к диаметру сосуда *5*, а шарик и седло, в которое он опускается, – пришлифованные поверхности. Трубка *3* служит для выхода газа.

Маностаты Декарта, как и все маностаты с изолированным объемом воздуха, не обеспечивают постоянство давления, если изменяется температура газа. Кроме того, через такие маностаты нельзя пропускать газы, взаимодействующие с ртутью. В этом случае вместо ртути применяют другие жидкости с низким давлением пара и устойчивые в атмосфере конкретного газа.

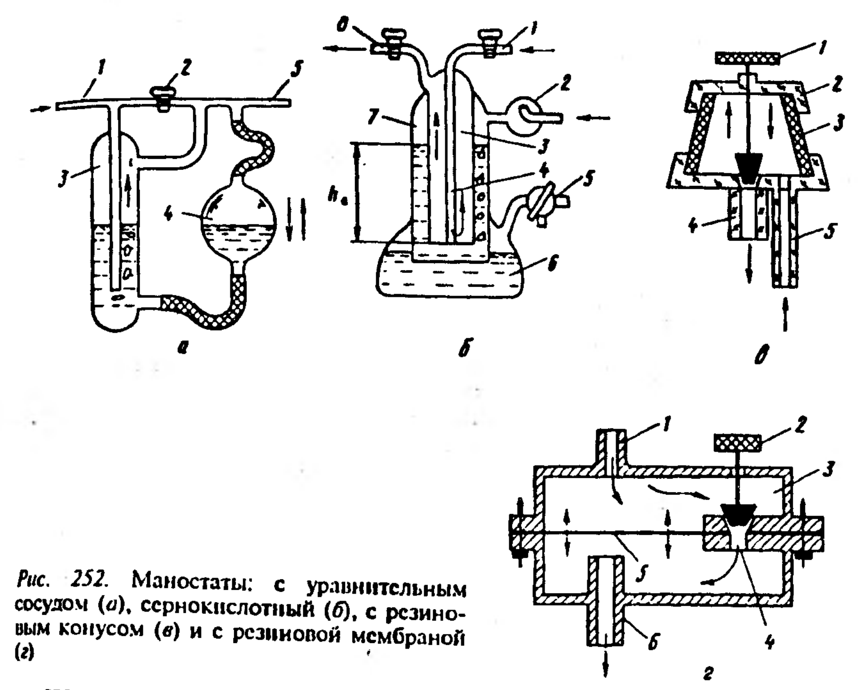


Рис. 252. Маностаты: с уравнительным сосудом (*а*), сернокислотный (*б*), с резиновым конусом (*в*) и с резиновой мембраной (*г*)

Жидкостные маностаты. В наиболее простом жидкостном маностате трубка *1* (рис. 252,*а*) присоединена к вакуумируемому прибору, а трубка *5* к вакуум-насосу. Перед работой открывают кран *2* и создают в маностате и приборе нужное разряжение. Затем кран закрывают и уравнительным сосудом *4* устанавливают нужный уровень жидкости в сосуде *3*. Если давление в приборе возрастет, то некоторое количество газа через слой жидкости в сосуде *3* перейдет по трубке *5* к вакуум-насосу. Таким образом, значение давления в приборе будет зависеть от уровня жидкости в сосуде *3*, ее плотности и давления пара.

В качестве рабочего вещества в маностатах применяют жидкости с низким в обычных условиях давлением пара, малорастворяющие проходящий газ и не взаимодействующие с ним, такие как силиконовое масло, креозол, нитротолуол, глицерин, серная кислота, дибутилфталат и др.

Сернокислотный маностат (рис. 252,*б*) состоит из двух коаксиальных цилиндров *3* и *7*, сосуда *6* с кислотой. Избыточное давление по отношению к атмосферному задается высотой h_1 столбика кислоты в цилиндре *7*. Уровень кислоты устанавливают при помощи резиновой груши, надетой на трехходовой кран *5* при закрытых кранах на трубках *1* и *8*. С помощью крана на трубке *1* регулируют поток газа, а краном на трубке *8* под-

ключают прибор или сосуд с заданным давлением, определяемым высотой h_t столба кислоты.

Когда через трубку *1* поступает газа больше, чем нужно для работы, его избыток удаляется через насадку Кьельдаля *2* (см. разд. 2.4).

При понижении давления газа, поступающего по трубке *1*, уровень кислоты в цилиндре *7* также понижается, и нижние концы трубок *3* и *4* погружаются в кислоту, запирая прибор, потребляющий газ. Таким образом, в прибор может поступать только газ с избыточным давлением, определяемым высотой столба h_t кислоты.

Механические маностаты. В приборах с механическим регулированием давления основным элементом является либо упругий резиновый конус (кольцо), либо резиновая мембрана. Механические маностаты служат для грубой регулировки давления.

Маностат с резиновым конусом (рис. 252,*в*) состоит из двух стеклянных или фторопластовых тарелок *2*, между которыми прочно закреплен мягкий резиновый конус *3* с толщиной стенок около 5 мм. Трубка *5* соединяет маностат с прибором, в котором нужно поддерживать постоянное давление, а трубка *4* связывает маностат с ваккум-насосом. Степень откачки газа регулируют вентилем *1*.

Когда давление в вакуумируемом сосуде падает ниже заданного предела, конус *3* сжимается и вентиль плотно закрывает отверстие трубки *4*, что прекращает отвод газа через трубку *5*. Точность регулирования давления таким маностатом составляет 10% от значения давления в интервале $7 \cdot 10^3 - 9 \cdot 10^4$ Па (50 – 670 торр).

Регулировать давление можно и путем периодического включения электродвигателя механического вакуум-насоса (см. разд. 10.8). Этим приемом пользуются в тех случаях, когда газ в приборе не выделяется, сам прибор герметичен, насос по достижении нужного вакуума на какой-то период времени отключают.

Мембранный маностат (рис. 252,*г*) состоит из мембранной камеры *3*, разделенной резиновой мембраной *5*, вырезанной из автомобильной камеры. Диаметр мембраны 20 – 30 мм, а толщина 1 мм.

Газ входит в камеру через трубку *1*, а затем через трубку *4* длиной 10 мм, вход в которую ограничивает винт *2*, попадает под резиновую мембрану *5* и выходит из маностата через трубку *6*. Маностат может быть изготовлен из полипропилена или фторопласта-4, а мембрана – из автомобильной камеры. Диаметр мембраны 20 – 30 мм, толщина 1 мм.

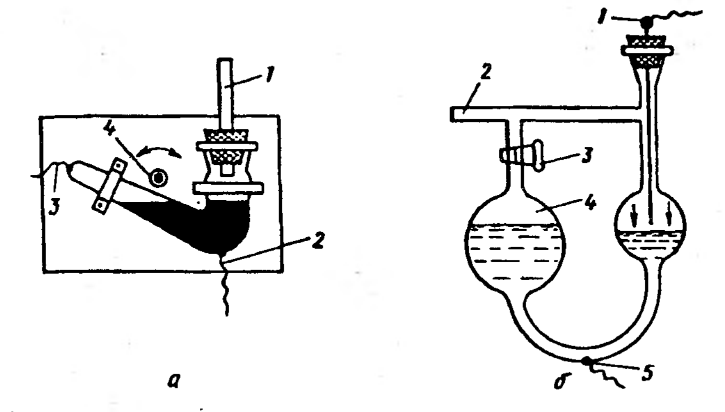


Рис. 253. Электрические маностаты: ртутный (*а*) и сернокислотный (*б*)

Сопротивление трубки *4* изменяют при помощи винта *2*, вводимого и выводимого из нее. Если в отводящей трубке *6* давление ниже, чем в подводящей трубке *1*, то мембрана прижимается к отполированному отверстию трубки *6* и выход газа прекращается. Но через мгновение давление в двух частях камеры *3* выравнивается, так как сверху поступает через трубку *4* дополнительное количество газа, и он начинает снова выходить через трубку *6*. Возникает опять разность давлений, мембрана снова прогибается и прерывает ток газа. Она находится в состоянии очень быстрых колебаний, порядка 500 – 600 колебаний в секунду. Расход газа в интервале давлений $3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$ Па (20 – 200 торр) постоянен с точностью до 1%.

Электрические маностаты. Кроме жидкостных и механических маностатов в лабораториях применяют и электрические, являющиеся по существу прерывателями электрического тока, питающего электродвигатели вакуум-насоса или компрессора, и работающие вместе с электронным реле.

Действие электрических маностатов, как и жидкостных, связано с изменением уровня жидкости в том или ином сосуде, но жидкость в этом случае должна быть электропроводной.

Ртутный прерыватель (рис. 253,*а*) является простейшим электрическим маностатом, имеющим впаянные неподвижные электрические контакты *2* и *3*. Значение регулируемого давления устанавливают поворотом доски, на которой закреплен прерыватель, при помощи ручки *4*. К прибору маностат присоединяют через трубку *1*. Прерыватель позволяет регулировать давление газа ниже $3 \cdot 10^3$ Па (20 торр). Если перед наполнением его ртутью из левого запаянного колена с контактом *3* полностью удален воздух, то прерыватель практически нечувствителен к

изменению температуры окружающей среды. Контакты *2* и *3* присоединяют к электронному реле.

Сернокислотный электрический маностат (рис. 253,*б*) работает следующим образом. Сначала заполняют сосуд *4* концентрированной серной кислотой плотностью 1,71 г/мл, затем из нее удаляют растворенные газы, создавая над поверхностью кислоты давление 130 – 260 Па (1 – 2 торр). Для этого сосуд *4* через кран *3* и трубку *2* присоединяют к вакуум-насосу и вакуумметру (рис. 242,*б*). После удаления газов с помощью насоса и вакуумметра устанавливают в сосуде такое давление, которое необходимо поддерживать в приборе, присоединенном к трубке *2*, затем кран *3* закрывают. Когда давление в трубке *2* станет больше заданного, уровень жидкости в сосуде *4* повысится и вольфрамовые контакты *1* и *5* окажутся разъединенными, что заставит электронное реле включить вакуум-насос. Чувствительность моностата около 0,3 Па (0,002 торр).

10.7. Измерение расхода газа

Регулирование расхода газа значительно сложнее регулирования расхода жидкости. При любом способе измерения газ сначала полностью очищают от примеси аэрозоля (см. разд. 10.3), поскольку ни одна система измерения расхода газа не будет надежно работать с загрязненной газовой фазой.

Для определения расхода газа используют следующие приборы: реометры, ротаметры, маностат-реометры и др. Можно применять и простой газометр (см. разд. 10.10), если его предварительно прокалибровать, приклеив снаружи сосуда полоску миллиметровой бумаги с указанием объема газа, поступающего в газометр в единицу времени.

Чаще всего применяют реометры со сменным капилляром или диафрагмой и ротаметры.

Реометры. В *капиллярных реометрах* капилляр *1* (рис. 254,*а*) всегда прокалиброван для конкретного газа и определенной манометрической жидкости *3*. Поэтому каждый капилляр имеет свою шкалу *4*, на которой указаны составы газа и манометрической жидкости.

Манометрической жидкостью может быть подкрашенная вода, вазелиновое или парафиновое масло, чистый керосин, ртуть, серная кислота. Чтобы капилляр обеспечивал прямолинейную зависимость скорости газа от разности его давлений до и после капилляра, длину последнего делают в сто раз больше диаметра.

Наиболее удобен в использовании реометр со сменными капиллярами *1*, укрепленными в резиновой пробке или при помо-

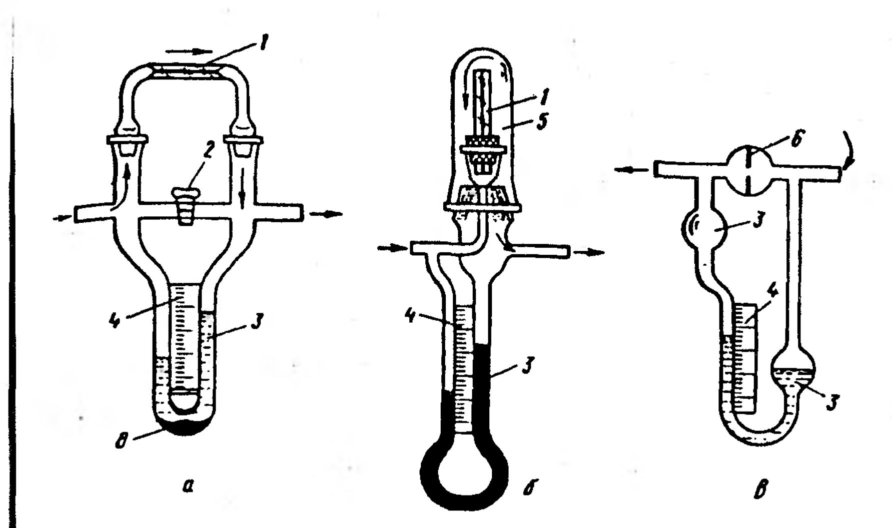


Рис. 254. Реометры: капиллярный (*а*), со сменными капиллярами (*б*) и диафрагменный (*в*)

щи шлифов (рис. 254,*б*) и закрытые съемной головкой *5* с пришлифованным отверстием. Такое устройство позволяет легко очищать капилляры в случае их загрязнения. В нижнем изгибе манометрической трубки *3* часто делают сужение *8*, сдерживающее движение жидкости и позволяющее брать более точные отсчеты при периодическом колебании расхода газа. Иногда у реометров капилляр закрепляют на манометрической трубке обрезками резинового шланга. Применения таких реометров следует избегать, поскольку замена капилляров в них затруднительна и заканчивается часто поломкой реометра (концы капилляров должны подходить вплотную к трубкам реометра).

Шкала каждого реометра проградуирована в единицах объема газа, проходящего через капилляр в единицу времени (л/ч, л/мин, мл/с, мл/мин и т. д.). Чтобы измерение расхода газа реометром было правильным, поток газа не должен быть пульсирующим, а перепад давления в реометре не должен превышать $4 \cdot 10^4$ Па, или 300 мм вод. ст. В этом случае относительная погрешность измерения составляет около 1%.

Если реометр, откалиброванный для одного газа, нужно использовать для определения расхода другого газа, то полученное значение расхода V_1 (мл/мин) пересчитывают, используя соотношение

$$V_2 = V_1\sqrt{\rho_1/\rho_2}, \qquad (10.13)$$

где V_2 – расход нового газа, мл/мин, с плотностью ρ_2, г/см³; ρ_1 – плотность газа, по которому проводили градуировку реометра.

При таком пересчете плотности двух газов должны относиться к давлению 1 атм (101325 Па) и одной и той же температуре (20 или 25 °С).

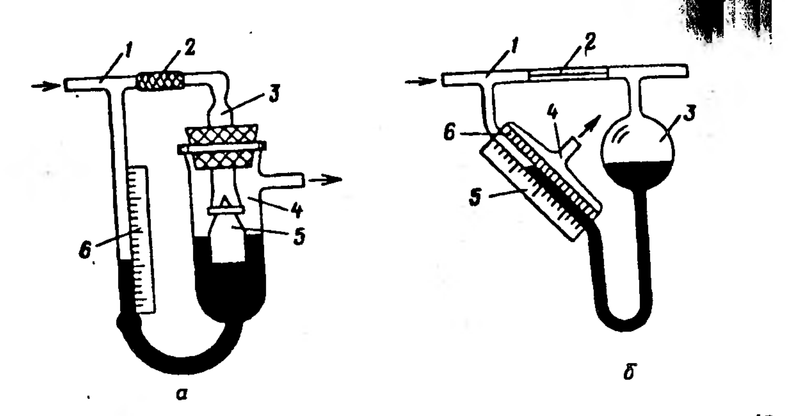


Рис. 255. Реометры с резиновой трубкой и поплавком (*а*) и реометр-клапан (*б*)

Полученные показания реометров пересчитывают также в том случае, когда давление и температура газа резко отличается от значений, при которых происходила калибровка реометра. Для такого пересчета применяют соотношение

$$V_2 = V_1\sqrt{p_1T_2 : p_2T_1}, \qquad (10.14)$$

где V_2 – расход газа, мл/мин, при давлении p_2, торр, и температуре T_2, K; V_1 – расход газа по показанию реометра, откалиброванного при давлении p_1 и температуре T_1.

Давление p_2 определяют по показаниям манометра (p) перед реометром и барометра, дающего атмосферное давление $p_{атм}$:

$$p_2 = p_{атм} - p.$$

Реометры с диафрагмой 6 (рис. 254,*а*) позволяют пропускать газ с большей скоростью – от нескольких литров до десятков литров газа в минуту, но они менее точны, чем капиллярные реометры. Имеющиеся в манометрической трубке расширения 3 предназначены для выравнивания давления до и после диафрагмы и уменьшения колебаний манометрической жидкости. Проградуированы такие реометры обычно в л/мин. Вместо диафрагмы иногда применяют трубки со вставками из пористого стекла (см. разд. 1.5) или трубки с тампоном из стеклянной или полимерной ваты. Если пористая вставка или тампон засоряются, надо готовить новую вставку или тампон и снова калибровать реометр.

Реометр с резиновой трубкой и поплавком. Прибор представляет собой совмещение реометра с регулятором давления газа. Функции капилляра в нем выполняет резиновая трубка 2 (рис. 255,*а*) с толстыми стенками, но узким проходом или с тонкими стенками, но с зажимом Гофмана (см. рис. 37,*а*), сжимающим трубку до определенного внутреннего зазора.

В сосуде 4, наполненном ртутью или другой жидкостью с высокой плотностью, плавает железный поплавок 5, запирающий

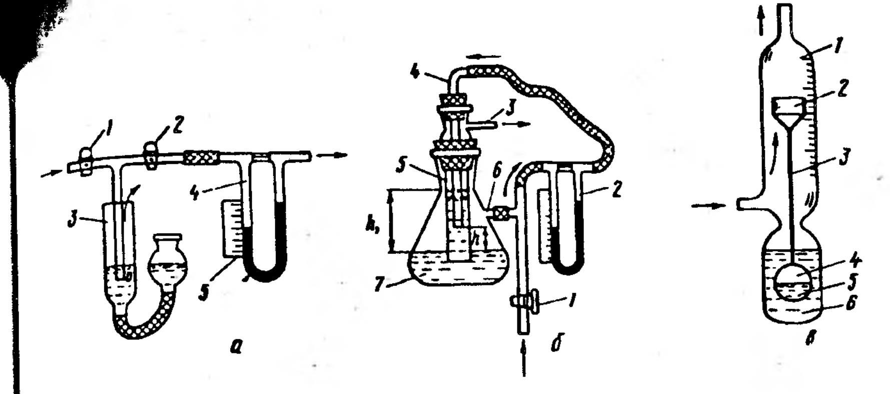


Рис. 256. Реометр-маностат (*а*) и реометр-распределитель (*б*). Ротаметр (*в*)

выход газа. Поплавок прижимается к трубке 3 ртутью, находящейся в сосуде 4 под давлением газа в трубке 1. Диаметр трубки 3 делают большим, чтобы влияние давления газа на поплавок было значительным. Шкала 6 проградуирована в мл/мин. Определение расхода газа в таком реометре не очень точное, хотя разность давлений до и после резиновой трубки остается приблизительно постоянной.

Реометр-клапан. Такой прибор также совмещает в себе функции реометра и регулятора давления газа. Он имеет помимо капилляра 2 (рис. 255,*б*) еще и пластинку из пористого стекла 6, приваренную к щели в трубке левого колена реометра. Газ по трубке 1 поступает в реометр и распределяется между левым коленом и капилляром 2. Когда давление газа перед реометром возрастает, уровень ртути в левом колене понижается, и обнажается часть щели перед пористой пластинкой, пропускающей избыток газа в атмосферу через трубку 4. Поэтому разность давлений перед капилляром и за ним остается почти постоянной. Наибольшая чувствительность у такого реометра достигается в том случае, когда трубка с пористой пластинкой имеет уклон 1° к горизонту. Однако стабильность показаний при этом падает.

Расход газа, например азота, определяемый таким реометром, колеблется от 10 до 1000 мл/мин при диаметре сосуда 3, равном 80 мм, и диаметре левого колена 8 мм.

Реометр-маностат. Прибор объединяет капиллярный реометр 4 (рис. 256,*а*) со шкалой 5 и маностат 3. Поток газа вначале грубо регулируют краном 1, чтобы его расход несколько превышал необходимый, а более тонкую регулировку проводят краном 2 по показанию реометра 4. Избыток газа удаляется через маностат 3. Равномерность дозировки таким прибором довольно высокая. Недостаток прибора – потеря газа через мано-

стат. Кроме того, колебания давления в системе, потребляющей газ, сильно влияют на его расход. Поэтому прибор подобного типа пригоден лишь для систем с мало изменяющимся давлением газа.

Реометр-распределитель. Для уменьшения влияния колебаний давления в системе на определение расхода газа применяют устройство, состоящее из колбы Бунзена с манометрической жидкостью *7* (см. капиллярные реометры), трубки *5* с отростком *3* (рис. 256,*б*), капиллярного реометра *2* и распределительной трубки с краном *1*.

Расход газа, подводимого к этому устройству, сначала регулируют краном *1*. Затем газ распределяется между колбой Бунзена и трубкой *4*, в результате чего возникает гидростатическое давление h_1.

Увеличение давления перед капилляром реометра вызывает увеличение разности $h_1 - h_2$ уровней гидростатического давления, которую должен преодолеть газ. При изменении начальной высоты h_0 жидкости в сосуде *7* и трубке *5* до h_1 процентное изменение a расхода газа будет равно

$$a = 100\Delta S(h_1 - h_0)h_2, \qquad (10.15)$$

где ΔS - отношение диаметров трубки *5* и сосуда *7* на уровне поверхности жидкости.

При значении $\Delta S = 0{,}01$, чего добиться не трудно, 50%-е колебание давления перед реометром вызовет всего 1%-е изменение расхода газа.

Ротаметры. Этот вид приборов уже рассмотрен в разд. 8.1, посвященном измерениям расхода жидкости (см. рис. 155). Газовые ротаметры имеют такое же устройство. Они представляют собой конические трубки с поплавком. При прохождении газа через трубку снизу вверх поплавок поднимается по трубке силой давления газа на такую высоту, которая соответствует скорости потока, а следовательно, и расходу газа в единицу времени. Газовые ротаметры применяют, как правило, для измерения больших расходов, достигающих сотен литров в минуту.

Для небольших расходов газа пригоден ротаметр, приведенный на рис. 256,*в*. В стеклянной трубке *1*, проградуированной на расход, измеряемый в мл/мин или л/ч, перемещается стеклянный стержень *3* с двумя тонкостенными стеклянными поплавками *2* и *4*. Массу поплавков и стержня подбирают так, чтобы поплавок *4* при погружении в жидкость *6* находился в плавающем состоянии и в отсутствие расхода газа верхняя кромка поплавка *2* была бы расположена в нижней части шкалы против нулевой ее отметки.

При воздействии потока газа на поплавок *2* стержень с поплавками поднимается вверх. Нижний поплавок представляет

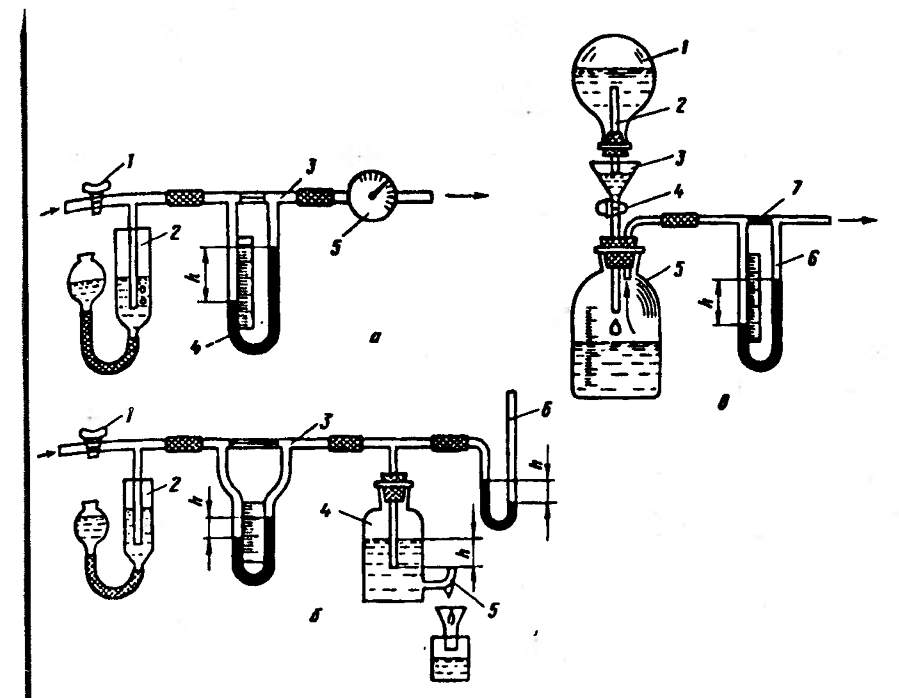


Рис. 257. Установки для разных способов калибровки ротаметров и реометров

собой стеклянный шарик с грузом *5* (мелкие дробинки из стекла или металла).

Калибровка реометров и ротаметров. Реометры и ротаметры калибруют несколькими способами. По одному из них поток газа, которым калибруют реометр, например поток азота из баллона, сначала грубо регулируют краном *1* (рис. 257,*а*) и более точно при помощи маностата *2* (см. разд. 10.6). Показания реометра *3* в виде разности уровней жидкости h, измеренной в делениях миллиметровой шкалы *4*, сопоставляют с расходом газа по данным газовых часов *5*. Преимущество этого способа калибровки состоит в том, что газ не насыщается водяным паром.

При другом способе калибровки (рис. 257,*б*) расход газа сначала регулируют краном *1* и маностатом *2*, а затем собирают газ в сосуде Мариотта *5* для измерения его объема. Чтобы газ при попадании в сосуд *4* не испытывал никакого сопротивления, каков бы ни был уровень жидкости в этом сосуде, давление над поверхностью жидкости должно быть ниже атмосферного на значение h, показываемое манометром *6* и равное гидростатическому давлению в сосуде *4*. При этом газ проникает в сосуд, как если бы он выходил прямо в атмосферу. Диаметр сливной

трубки *5* делают достаточно большим (10 – 20 мм), чтобы не оказывать сопротивления вытекающей жидкости, а внизу к ней приваривают небольшой конусообразный отлив для направленного стока жидкости.

Объем воды, вытекшей из сосуда *4*, больше объема газа, прошедшего капилляр калибруемого реометра *3*. Он отвечает объему газа в сосуде, находящегося под давлением, несколько меньшим атмосферного на значение *h*. Кроме того, объем газа в сосуде *4* несколько увеличен за счет водяного пара, которым газ насыщается при прохождении слоя воды *h* в сосуде. Однако этими отклонениями в большинстве случаев пренебрегают.

Применяют и еще один способ калибровки реометров (рис. 257,*в*). Объем воды, вытекающей из колбы *1*, равен объему газа, вытесняемого из сосуда *5*. Уровень воды в воронке *3* не изменяется, так как вода в ней соединена трубкой *2* с закрытой колбой *1*, емкостью 0,5 – 2,0 л. Расход воды из воронки *3* регулируют краном *4*. Вода, попадая в сосуд *5*, вытесняет из него воздух в атмосферу через капилляр *7* калибруемого реометра *6*.

Давление газа – среднее значение между давлениями его до и после реометра – при различном расходе воды и, следовательно, при различных показаниях реометра (разные значения *h*) не остается постоянным. При точной калибровке это надо учитывать. При калибровке на объем протекающего газа оказывает влияние температура и давление. Поэтому для сравнения показаний различных реометров все расходы пересчитывают на нормальные условия: 0 °С и 1 атм (101325 Па).

10.8. Получение вакуума и избыточного давления

Для создания необходимого вакуума или избыточного давления в лабораторных реакционных сосудах или приборах применяют различные типы вакуум-насосов и небольших компрессоров. Вместо компрессоров часто используют газовые баллоны, из которых газ может поступать в рабочее пространство прибора или установки под давлением от 1 до 200 атм (0,1 – 20 МПа). Иногда применяют для создания невысокого давления газа (не более 1 кПа) малогабаритные лабораторные вентиляторы и газодувки, которые в этой книге не рассматриваются. С их устройством и основными характеристиками работы можно ознакомиться по проспектам фирм, их выпускающих.

Основные типы вакуум-насосов и их основные характеристики приведены в табл. 36.

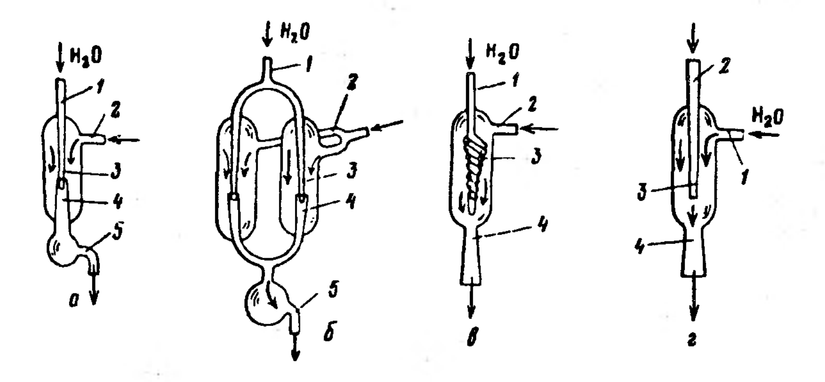
Водоструйные насосы. Для получения разряжения, не превышающего 600 – 1300 Па (5 – 10 торр), применяют водоструйные насосы, действующие по принципу инжектора. Они могут быть металлическими, стеклянными и пластмассовыми.

Таблица 36. **Типы вакуумных насосов**

Тип насоса	Форвакуумное давление, торр	Рабочая область, торр	Остаточное давление, торр	Производительность, л/с
Водоструйный	–	12 –760	5 – 10	0,07 – 0,2
Ротационный	–	0,1 – 760	0,01	0,5 – 5,0
Масляный диффузионный	0,01 – 1,0	10^{-7} – 10^{-2}	10^{-8} – 10^{-4}	2 – 10
Ртутный диффузионный	0,5 – 20	10^{-6} – 0,1	10^{-7}	2 – 20
Ионный геттерный	10^{-4}	10^{-8} – 10^{-4}	10^{-10}	–

Водоструйные насосы работают под напором водопроводной воды, поступающей в насос через трубку *1*. Вода, проходя с большой скоростью через сопло *3* (рис. 258,*а–г*) и диффузор *4*, создает в небольшом зазоре между соплом и диффузором разряжение. Воздух вокруг зазора увлекается в направлении водяной струи и выводится вместе с водой через трубку *5* (рис. 258,*а,б*) наружу. Зазор между соплом и диффузором не должен быть более 0,3 мм, иначе насос не будет работать.

Для увеличения производительности применяют сдвоенные водоструйные насосы (рис. 258,*б*). Чтобы получить более глубо-



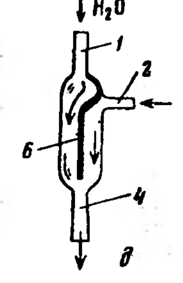


Рис. 258. Водоструйные насосы: ординарный (*а*), сдвоенный (*б*), с винтообразным соплом (*в*), с боковой струей воды (*г*) и с перегородкой (*д*)

Таблица 37. **Давление пара воды в зависимости от температуры**

Температура, °С	Давление пара воды		Температура, °С	Давление пара воды	
	торр	кПа		торр	кПа
4	6,101	813,3	18	15,477	2063,1
5	6,543	872,2	19	16,477	2196,4
6	7,013	934,8	20	17,535	2337,4
7	7,513	1001,5	21	18,650	2486,0
8	8,045	1072,4	22	19,827	2642,9
9	8,609	1147,6	23	21,068	2808,4
10	9,209	1227,6	24	22,377	2982,8
11	9,844	1312,2	25	23,756	3166,7
12	10,518	1402,0	26	25,209	3360,3
13	11,231	1497,1	27	26,739	3564,3
14	11,987	1597,9	28	28,349	3778,9
15	12,788	1704,6	29	30,043	4004,7
16	13,634	1817,4	30	31,824	4242,1
17	14,530	1936,8			

кое разряжение, близкое к 600 Па (5 торр), соплу насоса придают винтообразную форму (рис. 258,*в*), благодаря которой узкая струя воды приходит в спиральное движение и, выходя из отверстия сопла *3*, тотчас же расширяется в диффузоре *4*, заполняя весь просвет диффузора.

В некоторых водоструйных насосах (рис. 258,*г*) струю воды направляют сбоку в рубашку через трубку *1*, а воздух засасывается через трубку *2*. Такие насосы легко захлебываются, а создаваемое ими разряжение сильно зависит от расстояния нижнего среза трубки *2* от входного отверстия диффузора.

Известны водоструйные насосы, корпус которых разделен перегородкой *6* (рис. 258,*д*), выполняющей функции сопла. Срез перегородки всегда находится по центру над диффузором *4*.

Трубку, через которую вода вытекает из насоса, делают достаточно широкой, чтобы не создавалось излишнего сопротивления потоку воды. В противном случае насос начинает захлебываться и неравномерно работать.

Создаваемый насосом вакуум зависит от конструкции прибора, давления и температуры воды в водопроводе. Как следует из табл. 37, предельный вакуум, создаваемый водоструйным насосом, не может превышать давление пара воды при данной температуре. Чем ниже температура протекающей через насос воды, тем большее разряжение можно получить при прочих равных условиях.

Водоструйный насос присоединяют к водопроводному крану с помощью толстостенной резиновой трубки, которую закрепляют на кране и насосе металлическими хомутами, но не проволокой, которая может разрезать резиновый шланг.

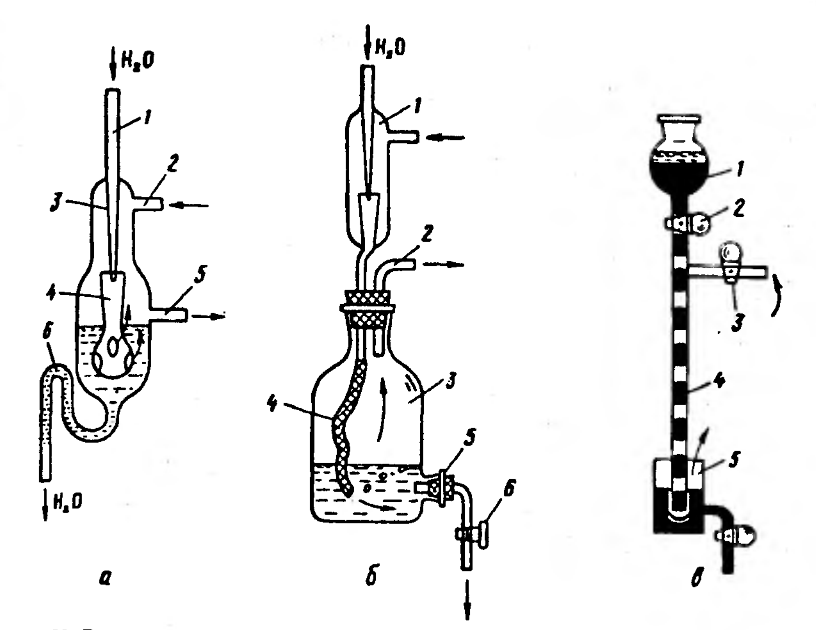


Рис. 259. **Водоструйные насосы Ветцеля (*а*) и Оствальда (*б*). Насос Шпренгеля (*в*)**

Чтобы проверить исправность водоструйного насоса, медленно пускают воду, а трубку *2*, всасывающую воздух, закрывают влажным пальцем. Если палец присасывается быстро, то насос пригоден для работы.

Водоструйные насосы могут создавать не только вакуум, но и избыточное давление. Первую конструкцию водоструйного насоса, создающего избыточное давление, предложил Ветцель. Устройство *насоса Ветцеля* довольно простое. Вода поступает в насос через трубку *1* и сопло *3* и вместе с засасываемым через трубку *2* воздухом выбрасывается через отверстия грушевидного расширения диффузора *4*, погруженного в воду, и удаляется через сифон *6*, а воздух выходит через боковую трубку *5* к прибору, где нужно создать избыточное давление. Такой насос создает давление порядка 400 Па (3 торр).

Своеобразной воздуходувкой является прибор Оствальда (рис. 259,*б*), в котором нижний конец водоструйного насоса *1* введен в склянку *3* вместимостью 2 – 10 л с нижним тубусом *5* для спуска воды. При помощи крана *6* спуск воды регулируют так, чтобы при работе водоструйного насоса склянка *3* оставалась наполненной водой примерно на 1/3. В склянке *3* паровоздушная смесь, выбрасываемая насосом, разделяется и воздух с небольшим избыточным давлением выходит через трубку *2*.

Между водоструйным насосом и сосудом, из которого удаляют воздух, должна всегда находиться предохранительная склянка (см. разд. 2.3). Для этой цели лучше всего подходит трехтубусная склянка Салюцо – Вульфа вместимостью 1 – 2 л (см. рис. 29). При падении давления в водопроводной сети вода из насоса начнет переливаться в предохранительную склянку, а не в вакуумированный сосуд. В склянке одна стеклянная трубка доходит почти до дна, и ее соединяют с водоструйным насосом. Другая стеклянная трубка выступает из пробки во внутреннюю часть склянки всего на 1 – 2 см. Ее соединяют с вакуумируемым сосудом, например с колбой Бунзена для фильтрования (см. разд. 9.4). Средний тубус склянки Салюцо – Вульфа закрывают пробкой с трубкой, имеющей кран. Если необходимо отсоединить вакуумируемый сосуд, не останавливая работу водоструйного насоса, то сначала открывают этот кран, а затем отсоединяют сосуд. После этого можно закрыть и водопроводный кран насоса. Вместо предохранительных склянок применяют иногда запорные клапаны (см. разд. 2.4).

К рассматриваемой категории насосов можно отнести и *ртутно-капельный насос Шпренгеля* (рис. 259,*в*). Он состоит из резервуара *1* с ртутью, поверхность которой покрыта небольшим слоем воды для уменьшения испарения ртути, капиллярной трубки *4* длиной около 1000 мм и приемника *5*. Ртуть капает через кран *2* в капиллярную трубку *4* и капли, перекрывая трубку, стекают вниз. В образующиеся между каплями разрывы через кран *3* захватывается газ. Из приемника *5* он либо удаляется в атмосферу, либо выводится в другой сосуд. В этом случае верх приемника герметично закрыт и имеет отводную трубку.

Каждая капля ртути работает как маленький поршень, толкая газ перед собой. Иногда насос Шпренгеля называют *ртутным поршневым насосом*. Скорость откачки газа таким насосом, естественно, невелика. Его применяют в некоторых специальных работах.

Шпренгель Карл (1787–1859) – немецкий агрохимик, специалист по искусственным удобрениям.

Ротационные поршневые насосы применяют в основном для создания предварительного вакуума (форвакуума) перед диффузионными насосами.

В лаборатории наиболее часто используют *пластинчато-роторный масляный насос* (рис. 260,*а*). Он состоит из корпуса *2*, в котором выточена цилиндрическая полость *4*, включающая эксцентрично вращающийся цилиндрический ротор *3*, пришлифованный к внутренней стенке полости. По всей длине ротора по его диаметру проделаны две глубокие прорези, в которых находятся металлические пластинки *5*, прижимаемые спиральной

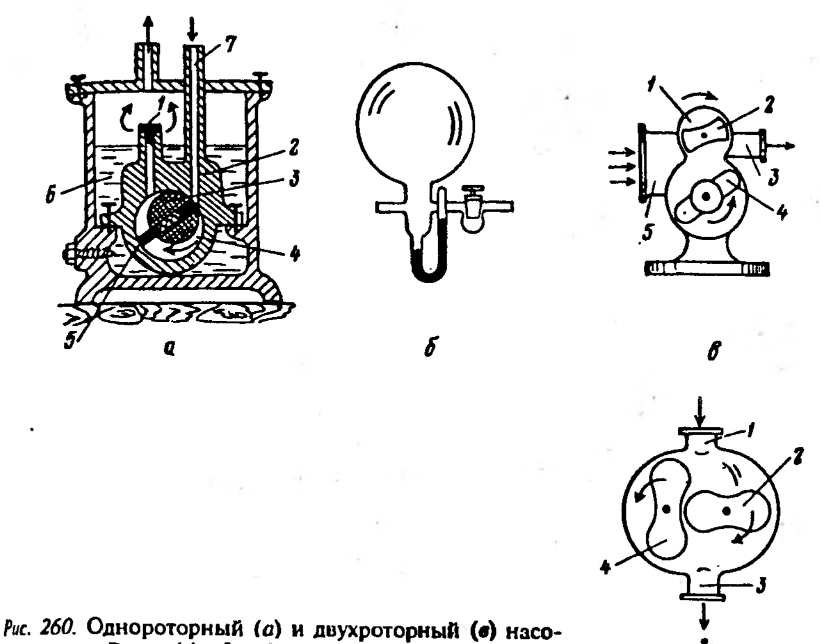


Рис. 260. Однороторный (*а*) и двухроторный (*в*) насосы и насос Рутса (*г*). Форбаллон (*б*)

пружиной к внутренней стенке полости. Пластинки могут вдвигаться и выдвигаться и при вращении ротора скользят по поверхности цилиндра *4*. Они играют роль поршней, всасывающих и выбрасывающих газ.

Корпус *2* насоса погружен в масляную баню *6*. Выпускной патрубок снабжен клапаном *1*. Трубка *7*, соединяющая насос и вакуумируемый сосуд, должна иметь предохранительный клапан (см. разд. 2.4), предотвращающий выброс масла при внезапной остановке насоса. За клапаном ставят ловушку (см. разд. 10.9) для поглощения мельчайших капелек масла, а за ловушкой помещают поглотительные склянки и колонки (см. разд. 10.3) для извлечения из удаляемого газа или воздуха прежде всего паров воды и агрессивных примесей, затем легколетучих органических веществ, которые попадая в масло, резко ухудшают работу насоса.

Важнейшим условием хорошей работы насоса является применение масла, указанного в паспорте к насосу.

Обычно используют компрессорное, машинное, вазелиновое и турбинное масла. Они не должны быть слишком густыми в обычных условиях, иначе пуск насоса будет затруднен.

Давление пара масла, измеряемое на входе в насос, работающий "на себя", не должно превышать для одноступенчатого насоса $5 \cdot 10^{-4}$ торр (0,07 Па).

Перед заливкой в насос масло высушивают. Для этого его наливают в толстостенную сухую круглодонную колбу вместимостью 1,5 – 2,5 л на 1/3 объема.

Колбу закрывают пришлифованной стеклянной пробкой с отводной трубкой и через вакуумный резиновый шланг присоединяют к действующему пластинчато-роторному насосу. После этого колбу нагревают на водяной бане. Если масло содержит влагу, то при нагревании оно сильно вспенивается. Откачку водяного пара продолжают 2 – 3 ч; обезвоженное масло после охлаждения сливают в склянку с притертой пробкой для хранения перед заливкой в насос. При откачке между колбой и насосом ставят поглотительную склянку с P_4O_{10} (рис. 237,*а*).

Пластинчато-роторный масляный насос может при нормальной работе создавать вакуум порядка 0,001 торр (0,13 Па) при производительности 0,5 – 7,0 л/с. Уровень вакуума существенно зависит от способности масла растворять воздух и другие газы. При первых признаках ухудшения работы насоса следует немедленно сменить масло, а перед этим, после слива старого масла, надо промыть насос смесью, состоящей на 1/3 из свежего масла и на 2/3 из бензина. Если хорошо работавший насос после смены масла начнет очень туго проворачиваться, то либо слишком высока вязкость масла, либо низка температура в лаборатории. В последнем случае для пуска насос обогревают ИК-излучателями (см. разд. 6.4), а вначале насос проворачивают от руки, предварительно сняв текстропные ремни.

При пуске насоса в первый раз возможен выброс масла через клапан *1* (см. рис. 260,*а*), особенно если его было налито чересчур много. Во избежание этого на клапан *1* надевают отрезок резинового шланга, конец которого опускают в склянку, заполненную стеклянной или полимерной ватой для задержания мелких капелек масла.

Пластинчато-роторные масляные насосы часто используют не по назначению: их применяют как вакуум-насосы для перегонки органических веществ, как воздуходувки и т. п. После такой эксплуатации от насоса нельзя ожидать получения вакуума, необходимого для диффузионного насоса. В качестве форвакуумного необходимо иметь отдельный насос, который не следует применять ни для каких других целей. Применение сортов масел, не соответствующих паспортным данным, также приводит к быстрому выходу насоса из строя.

Для поддержания нужного вакуума в откачиваемой системе в нее вводят после форвакуумного насоса балластный сосуд, называемый *форбаллоном* (рис. 260,*б*). Чем больше объем форбаллона, тем большее количество натекающего газа и паров воды он может принять при выключенном форвакуумном насосе без заметного снижения вакуума. Объем форвакуумных круглодонных и толстостенных колб обычно составляет 2 – 5 л. Колбу снабжают коротким ртутным манометром, заполняемым ртутью отдельно от колбы, а затем припаянным к ней при помощи ручной паяльной горелки.

Баллон обязательно окружают тонкой металлической или капроновой сеткой, предохраняющей экспериментатора от осколков при разрыве баллона.

Помимо насосов с двумя пластинками выпускают пластинчато-роторные насосы с четырьмя пластинками.

Существуют и *безмасляные*, не имеющие клапанов, *двухроторные насосы*. В таком насосе в корпусе *1* (рис. 260,*в*) вращаются два ротора: ведущий *4* и ведомый *2*. Между корпусом и роторами имеются зазоры, исключающие необходимость подачи масла в рабочую полость насоса. При вращении роторов большая часть газа захватывается ведущим ротором и сжимается внутри полости. Меньшая часть газа переносится ведомым ротором из всасывающего патрубка *5* к нагнетающему *3* без внутреннего сжатия.

К недостаткам двухроторных насосов относятся высокий уровень шума при работе, большая внутренняя перетекаемость газа через зазоры и значительные затраты электроэнергии.

Действие другого двухроторного насоса – *насоса Рутса* понятно из приведенной схемы (рис. 260,*г*). Роторы *2* и *4* при синхронном вращении (4000 об/мин) входят один в другой и при соответствующем предварительном разряжении перед патрубком *1* производят быструю откачку газа. В любой момент времени роторы отделяют пространство, сообщающееся с впускным патрубком *1*, от пространства, соединенного с выпускным патрубком *3*. Роторы не соприкасаются ни между собой, ни со стенками корпуса (зазор 0,1 – 0,3 мм). В насосе Рутса происходит не сжатие газа, а лишь перемещение его в нужном направлении.

Насос Рутса называют также *бустерным насосом*, т. е. вспомогательным или усилительным. Вначале откачку газа производят насосом предварительного разряжения через неработающий насос Рутса, который практически не оказывает сопротивления потоку газа. Когда давление газа до патрубка *1* становится равным около 10 торр (1300 Па), включают электродвигатель и насос Рутса быстро удаляет остатки газа. Без насоса предварительного разряжения насос Рутса может создать вакуум только до 250 торр.

Диффузионные насосы применяют для получения вакуума порядка 10^{-7} – 10^{-6} торр (10^{-5} – 10^{-4} Па). Рабочим телом в таких насосах является кипящая ртуть или кипящая при высокой температуре жидкость. В диффузионных насосах сочетаются два процесса: захват откачиваемого газа струей пара за счет вязкостного трения между ее поверхностными слоями и прилегающими слоями газа и диффузия молекул газа в струю пара жидкости, вытекающей из сопла. Разделить эти два процесса трудно. Когда преобладает первый, диффузионный насос называют *пароструй-*

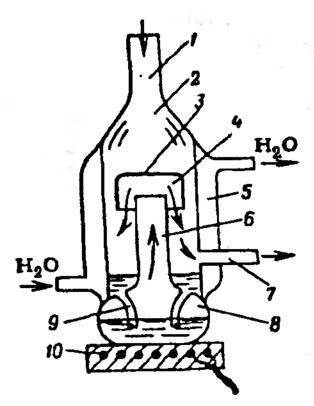


Рис. 261. **Принципиальная схема диффузионного насоса**

ным, или *насосом Ленгмюра*, если же доминирует процесс диффузии, насос называют *диффузионным*.

На рис. 261 приведена принципиальная схема пароструйного насоса, предложенного в 1916 г. Ленгмюром. Из под зонтичного сопла *3* через диффузионный зазор *4* вытекает струя пара жидкости, образующегося в колбе *8*, нагреваемой электрической плиткой *10*. Расширяясь в сопле, струя пара приобретает сверхзвуковую скорость. Молекулы газа, поступающие из патрубка *1*, увлекаются струей пара и, подталкиваемые его молекулами, приобретают дополнительную скорость в направлении движения потока пара. Пар конденсируется на охлаждаемых стенках сосуда *2*, а конденсат стекает в колбу через трубки *9*. Молекулы газа выбрасываются через патрубок *7* на вход форвакуумного насоса, с помощью которого удаляются окончательно из вакуумируемой системы.

Предельный вакуум, создаваемый диффузионным насосом, определяется главным образом температурой стенки охлаждающей рубашки *5*, но отчасти зависит и от давления насыщенного пара рабочей жидкости, от обратной диффузии молекул откачиваемого газа, от выделения газообразных продуктов из конструкционных материалов насоса и газообразных примесей из рабочей жидкости.

Ленгмюр Ирвинг (1881–1957) – американский физикохимик, лауреат Нобелевской премии.

В качестве рабочей жидкости для диффузионных насосов, кроме ртути, применяют жидкости, обладающие очень небольшим давлением пара в обычных условиях, высокой термической устойчивостью и незначительной окисляемостью кислородом воздуха (см. табл. 38).

Диффузионные насосы могут работать только при форвакууме не ниже 0,1 торр (13 Па), создаваемого механическими ротационными насосами. При более высоком давлении масло диффузионного насоса может разлагаться с образованием легколетучих продуктов, снижающих степень разряжения.

Помимо масляных диффузионных насосов существуют ртутные, не имеющие существенных отличий как в отношении принципа действия, так и в конструкции. Ртутные насосы работают при более высоком давлении пара (10 – 15 торр), чем масляные (1–5 торр). Поэтому расход пара в ртутном насосе значительно больше, чем в масляном, что вызывает необходимость увеличения мощности электронагревателей ртутных насосов. Давление форвакуума для ртутных насосов (10 – 20 торр) выше, чем давление для масляных (0,05 – 0,5 торр). Обогрев диффузионных насосов включают лишь тогда, когда достигнут необходимый форвакуум. Прекращение тока охлаждающей воды в холодильнике ртутных диффузионных насосов может привести к проникновению воздуха в насос, образованию в нем HgO и даже к взрыву.

Таблица 38. **Рабочие жидкости, рекомендуемые для диффузионных насосов**

№	Торговая марка	Плотность при 20 °С, г/см³	Температура кипения, °С (торр)	Давление пара при 25 °С, торр	Остаточное давление пара, торр
1	Амойл	1,02	225 (40)	$1 \cdot 10^{-5}$	$10^{-5} - 10^{-4}$
2	Амойл S	0,925	–	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
3	Апиезон	0,870	–	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
4	Арохлор 1254	1,550	–	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
5	Бутилфталат	1,045	340	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}–10^{-4}$
6	Диффелен ультра	0,878	–	$1 \cdot 10^{-9}$	$10^{-9}–10^{-8}$
7	Конвалекс 10	1,200	–	$2 \cdot 10^{-9}$	10^{-9}
8	Конвойл 20	0,860	–	$8 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}
9	Октойль	0,986	231 (5)	$4 \cdot 10^{-7}$	$10^{-7}–10^{-6}$
10	Октойль S	0,912	248 (4)	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}–6 \cdot 10^{-6}$
11	Силиконовые масла	1,07–1,09	160–250	$<10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}–10^{-7}$
12	Трикрезилфосфат	1,115	191 (0,11)	$1 \cdot 10^{-7}$	$10^{-7}–4 \cdot 10^{-5}$

Примечание. Состав: 1 – диизоамилфталат; 2 – диизоамилсебацинат; 3, 6, 8 – смесь углеводородов (см. разд. 1.7); 4 – дифенилпентахлорид; 7 – полифениловый эфир; 9 – ди(2-этилгексил)фталат; 10 – ди(2-этилгексил)себацинат.

Одноступенчатый стеклянный ртутный диффузионный насос (рис. 262,*а*), называемый еще "тромбонным", при весьма высоком предварительном давлении в 15 торр создает очень быстро остаточное давление порядка 0,001 торр. Слабым местом стеклянного насоса является сифон *6*, служащий для возвращения в колбу *7* сконденсированной ртути; он легко ломается.

В диффузионных ртутных насосах важно, чтобы кольцевой зазор между соплом *2* и инжектором *3*, охлаждаемым в холодильнике *4*, не был слишком мал. При небольшом зазоре в нем могут появиться капли сконденсировавшейся ртути и образовать жидкостный затвор, который начнет препятствовать дальнейшему удалению газа из откачиваемого объема. При этом насос перестает работать.

На производительность насоса влияет температура охлаждающей воды в холодильнике *4*: чем меньше температура охлаждения, тем выше производительность насоса.

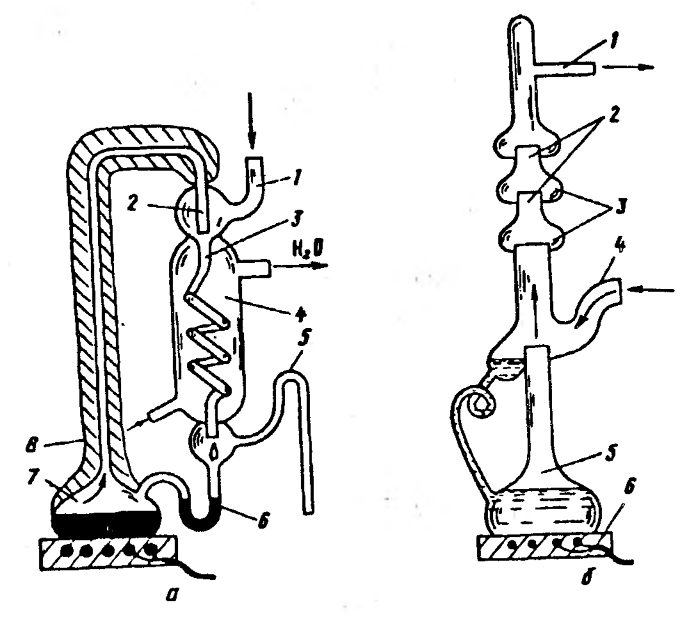


Рис. 262. Диффузионные насосы: одноступенчатый ртутный (*а*) и жидкостной трехступенчатый (*б*)

По трубке *5* газ отводится к форвакуумному насосу. Для предотвращения конденсации пара ртути до инжектора *3* служит теплоизоляция *8*.

Чтобы получить более высокий вакуум применяют *многоступенчатые диффузионные насосы*. В частности, трехступенчатый жидкостной диффузионный насос (рис. 262,*б*) имеет колбу *5* с кипящей жидкостью, электронагреватель *6*, три сопла *2* с уменьшающимся диаметром от нижнего к верхнему и воздушные холодильники *3*. Так как теплоемкость жидкостей меньше, чем ртути, в небольших насосах для конденсации пара достаточно воздушного охлаждения.

По трубке *4* газ поступает из вакуумируемого сосуда, а по трубке *1* отводится к форвакуумному насосу.

Сорбционные вакуумные насосы применяют для создания предварительного разряжения в ионно-геттерном насосе (см. ниже) и для удаления газов, выделяемых конструкционными материалами высоковакуумных установок. В таких насосах газ, как правило, остается в насосе в связанном виде на поглощающих поверхностях или в приповерхностных слоях.

Насос состоит из камеры *5* (рис. 263,*а*) с адсорбентом (цеолиты, силикагель, активированный уголь и др.), внутри которой расположен сетчатый стакан *4*. Через кран *2* камеру при-

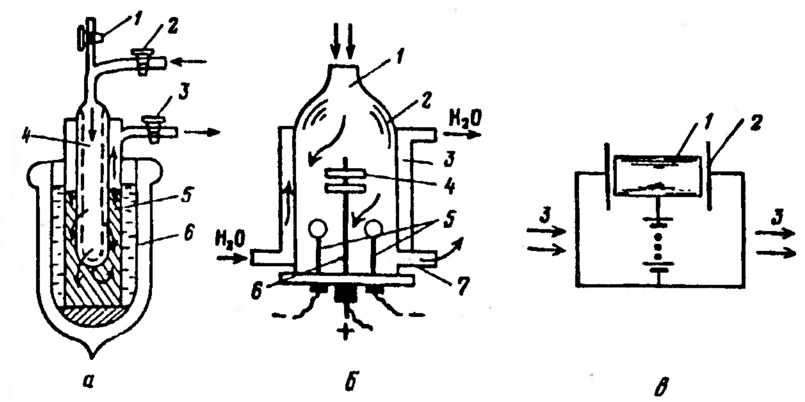


Рис. 263. Вакуумные насосы: адсорбционный (*а*) и ионно-геттерный (*б*, *в*)

соединяют к ионно-геттерному насосу, а через кран *3* – к диффузионному или ротационному насосу. Перед использованием сорбционного насоса содержащийся в нем сорбент активируют, нагревая камеру примерно до 200 °С при открытых кранах *2* и *3* для удаления пара воды – основного компонента, поглощаемого сорбентом. Затем эти краны закрывают и камеру *5* погружают в сосуд Дьюара *6* с жидким азотом. После этого открывают краны *2* и *3* и поочередно включают насосы, начиная с ротационного. После извлечения камеры из жидкого азота, сначала открывают кран *1* для сброса избыточного давления.

Адсорбционная способность активированного угля для различных газов неодинакова и возрастает с понижением температуры. Например 1 см^3 его при –185 °С поглощает: He –15 см^3, H_2 – 135 см^3, N_2 – 155 см^3, Ar – 175 см^3, CO_2 – 190 см^3, а O_2 – 230 см^3.

Ионно-геттерные вакуумные насосы. Эффект ионно-геттерного откачивания газа обусловлен высокой химической активностью ионизированных молекул, способных проникать в поверхностный слой распыляемых частичек геттера и химически взаимодействовать с ним.

Геттер (от англ. *getter* – газопоглотитель) – вещество, способное связывать газы, кроме благородных, в химические соединения. В качестве геттеров применяют титан, барий и его сплавы с алюминием и титаном, лантан, церий и другие металлы. В частности, титан связывает кислород с образованием диоксида TiO_2, а азот – с образованием нестехиометрического нитрида TiN_x; барий превращается в оксид BaO и нитрид Ba_3N_2, а с парами воды дает смесь гидрида BaH_2 и оксида BaO.

Ионизацию газа проводят сильным электрическим разрядом, который одновременно и распыляет геттер. Частички геттера,

связавшие ионизированные молекулы газа, направляются к поверхности корпуса насоса при помощи электрического поля.

В одной из разновидностей ионно-геттерного насоса (рис. 263,*б*) вольфрамовый стержень *6* является анодом, а два стержня *5* служат катодами и оканчиваются нитями накаливания. Разность потенциалов между катодом и анодом составляет около 5 кВ при силе тока 25 мА. На аноде укреплен геттер *4* в виде титановых пластинок. Нити накаливания катодов являются источником электронов, ионизирующих молекулы газа. Вокруг анода расположен сетчатый титановый цилиндр (на рисунке не показан), соединенный с катодом. Ионы, проходя сетку, ускоряются в направлении корпуса *2* насоса, служащего их коллектором. Корпус насоса снабжен охлаждающей рубашкой *3* с проточной водой. Входной патрубок *1* присоединяют к сорбционному насосу, а патрубок *7* – к вакуумируемому сосуду.

Наиболее популярными среди ионно-геттерных насосов являются *магнитные электроразрядные насосы,* называемые *"ячейками Пеннинга"* (рис. 263,*в*).

Пластины катода *2* изготовлены из титана. Между ними расположен цилиндрический анод *1*; его ось перпендикулярна плоскости катода. Между анодом и катодом создают разность потенциалов порядка 3 кВ. Вдоль оси анода поддерживают магнитное поле *3* с индукцией около 0,1 Тл. Электроны в таком электромагнитном поле обладают высокой ионизирующей способностью, что вызывает образование электрического тлеющего разряда, сохраняющегося вплоть до давления 10^{-7} торр, или 10^{-5} Па.

В результате бомбардировки катода ионизированными молекулами газа титан распыляется, захватывает ионизированные молекулы газа и покрывает тончайшим слоем стенки насоса и цилиндрического анода. Ионы внедряются в поверхность напыленного металла и замуровываются вновь образующимися слоями пленки титана.

Однако в таком насосе скорость откачки инертных газов, особенно аргона, мала и составляет всего 1% от скорости удаляемого азота.

Ионно-геттерные насосы применяют только для создания сверхвысокого вакуума. Они работают лишь, когда перед ними уже создан вакуум порядка 1 Па (0,01 торр).

В обычных химических исследованиях используют *высоковакуумные установки,* схема одной из которых приведена на рис. 264.

Масляный ротационный насос *2* создает перед диффузионным жидкостным насосом *7* необходимое для его работы разряжение. Насос *2* связан с насосом *7* через ловушку *3* и кран *6*.

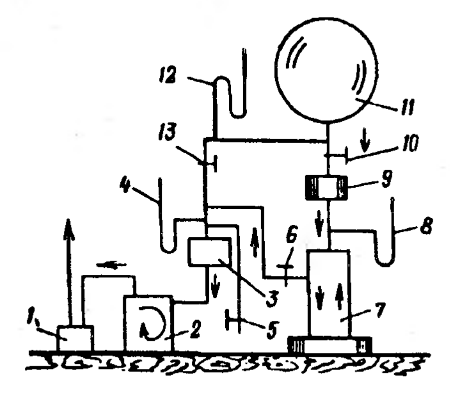


Рис. 264. **Схема высоковакуумной установки**

Насос *7* соединен с вакуумируемым сосудом *11* через кран *10* и охлаждаемую ловушку *9*. Таким образом диффузионный насос *7* можно легко отключить от сосуда *11*. Насос *2* посредством обходной линии и крана *13* может быть непосредственно связан с сосудом *11*. Вакуумметр *4* при закрытых кранах *5, 6* и *13* позволяет определить остаточное давление, создаваемое насосом *2*. Кран *5* служит для впуска воздуха после выключения установки. Вакуумметр *12* измеряет давление в сосуде *11*, а вакуумметр *8* – давление, создаваемое диффузионным насосом *7*. Ловушки *3* и *1* необходимы для поглощения мельчайших капель масла насоса *2*.

Прежде чем включать нагреватель насоса *7*, пускают водяное охлаждение. Поток воды должен быть таким, чтобы температура воды на выходе не превышала 20 °С. Затем приводят в действие форвакуумный насос *2*. После достижения требуемого вакуума включают нагреватель насоса *7*.

При выключении диффузионного насоса первым отключают его нагрев и закрывают краны *6* и *10*. Дают насосу остыть до 50 °С. Затем выключают насос *2* и впускают в него воздух, открыв кран *5*. Только после этого впускают в насос 7 воздух, открыв кран *6*. Последним отключают водяное охлаждение диффузионного насоса.

Поршневые и мембранные насосы применяют для получения избыточного давления. У *поршневого насоса с шариковыми клапанами 6* (рис. 265,*а*) внутренний диаметр стеклянного цилиндра *2* составляет 8 мм, а внутренний диаметр соленоида *3* – примерно 14 мм при длине 120 мм. В цилиндре *2* перемещается стеклянный поршень *5* с железным сердечником *4*, втягиваемым соленоидом. Цилиндр *2* охлаждается при помощи водяной рубашки *1*. Охлаждение необходимо, поскольку соленоид испытывает значительную нагрузку и нагревается. Ход поршня *5* равен 30 мм. Его движение происходит благодаря периодическому переключению тока в соленоиде автоматическим переключателем. Верхнюю трубку цилиндра *2* присоединяют к сосуду, в котором надо создать избыточное давление, а нижнюю трубку – к источнику газа или оставляют свободной для засасывания воздуха. Насос создает давление 30 – 40 торр (до 400 Па) при производительности 15 л/ч.

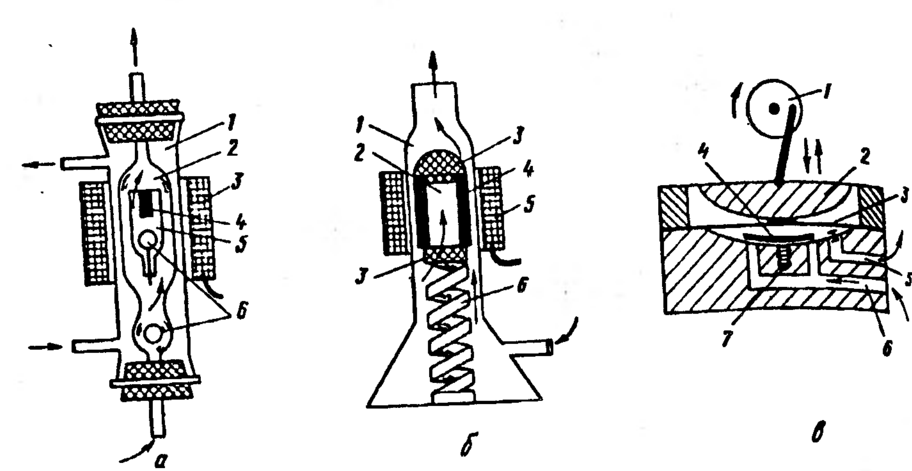


Рис. 265. Поршневые (*а*, *б*) и мембранный (*в*) насосы

Поршневой насос с фторопластовой пружиной 6 (рис. 265,*б*) применяют для обеспечения постоянной циркуляции газа в той или иной лабораторной установке. Он состоит из стеклянной трубки *1*, откалиброванной по внутреннему диаметру, и стеклянного поршня *2*, внутрь которого вставлен железный сердечник *4*. Наружную поверхность поршня шлифуют и полируют. Зазор между полированными поверхностями трубки *1* и поршня *2* должен составлять не более 0,05 мм. Верх поршня снабжен поролоновым или асбестовым конусом *3* для смягчения ударов поршня в верхнюю часть трубки *1*. Движение поршня осуществляют посредством соленоида *5*.

Устанавливают насос строго вертикально и закрепляют в специальном штативе. Для того чтобы газ циркулировал в одном направлении, применяют систему стеклянных клапанов (см. разд. 2.4), которые на рисунке не показаны. Фторопластовая пружина *6* смягчает удар поршня о дно сосуда *1*.

Мембранный насос (рис. 265,*в*) может создать давление 380 торр, или 50 кПа, при производительности 2 л/мин и 600 об/мин кривошипа *1*.

Резиновая мембрана *3* прикреплена в центре к поршню *2*, который приводится в возвратно-поступательное движение кривошипом *1* с тягой, ввинченной в поршень. Всасывающий клапан *4* представляет собой резиновый кружок, прикрепленный к корпусу насоса винтом *7*. Газ, поступающий через трубку *6*, приподнимает клапан *4* и проникает в пространство под мембраной. Этот клапан препятствует обратному выходу газа, поскольку при движении мембраны вниз прижимается к краям

выходных отверстий трубки *6*. Выхлопной клапан трубки *5* – кружок из резиновой пленки, закрывающий внутренней стороной отверстие этой трубки. Этот клапан выпускает газ из пространства под мембраной, но препятствует его обратному проходу.

При вращении кривошипа *1* поршень *2* то поднимает, то опускает мембрану *3*, при этом газ всасывается по трубке *6* и выдавливается через трубку *5*. Диаметр мембраны 50 – 70 мм, а ее ход 1 – 3 мм.

10.9. Ловушки для конденсации газов

Перед форвакуумным и диффузионным насосами на пути откачиваемого газа всегда помещают ловушки для конденсации газов, растворяющихся в жидкостях насосов или взаимодействующих с ртутью (CO_2, H_2S, H_2O, SO_2, NO_2, галогеноводороды и др.). Ловушки погружают в жидкий азот, при температуре испарения которого полностью конденсируются многие газы, за исключением He, H_2, Ne, CO, F_2, Ar, O_2, CH_4 и NO.

Формы ловушек разнообразны (рис. 266 – 268). Их изготавливают из тонкостенного стекла (0,8 – 1,0 мм), поскольку толстостенное стекло при резком изменении температуры может треснуть. Тонкие стенки ловушек, кроме того, улучшают теплопроводность.

Вымораживание фторсодержащих газов осуществляют во фторопластовых или полиэтиленовых ловушках (см. разд. 1.3). При больших количествах конденсата применяют *ловушки со шлифами* (рис. 266,*б*,*в*), позволяющими быстро и удобно удалять конденсат после выпуска воздуха в вакуумную систему. Охлаждаемая зона у таких ловушек не должна достигать шлифа (см. рис. 2.4), так как иначе будет нарушена герметичность.

Для вакуумных линий предварительного разряжения хорошо зарекомендовала себя *ловушка с перегородкой* (рис. 266,*д*). Такие ловушки устанавливают между ртутным диффузионным и форвакуумным ротационным насосами, чтобы предотвратить попадание ртути в ротационный насос. Эта ловушка не должна иметь диаметр более 40 мм, иначе при охлаждении до температуры –190 °С она может лопнуть.

Если для вымораживания газов жидкий азот не требуется, применяют *ловушки с заливными карманами* (рис. 267), куда помещают различные охлаждающие смеси (см. разд 6.11), например кашицу твердого CO_2 в ацетоне.

Ловушки с коаксиальными трубками (рис. 267,*г*) позволяют использовать не только внутреннее, но и наружное охлаждение.

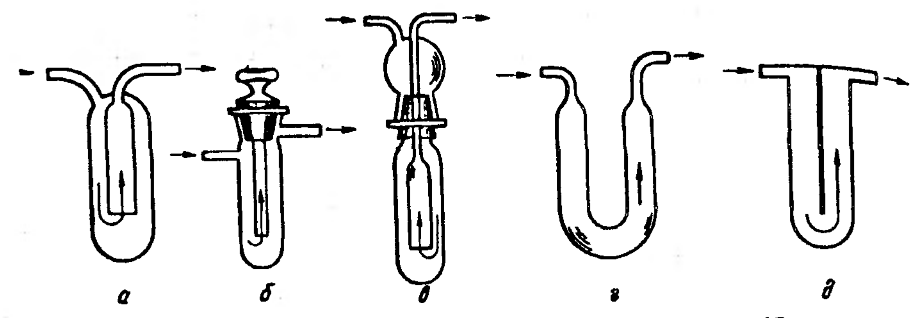


Рис. 266. Ловушки для конденсации газов: простая (*а*), с краном (*б*), с пришлифованной головкой (*в*), U-образная (*г*), с перегородкой (*д*)

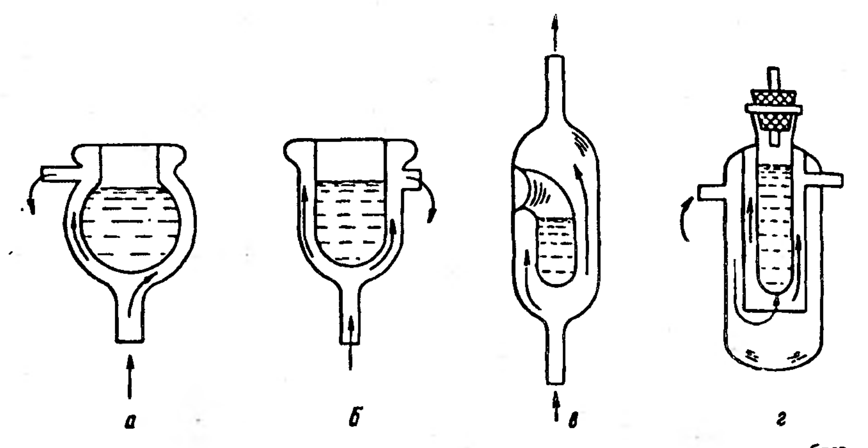


Рис. 267. Ловушки для конденсации газов с заливными карманами: шарообразная (*а*), цилиндрическая (*б*), с боковым заливным отверстием (*в*) и с коаксиальными цилиндрами (*г*)

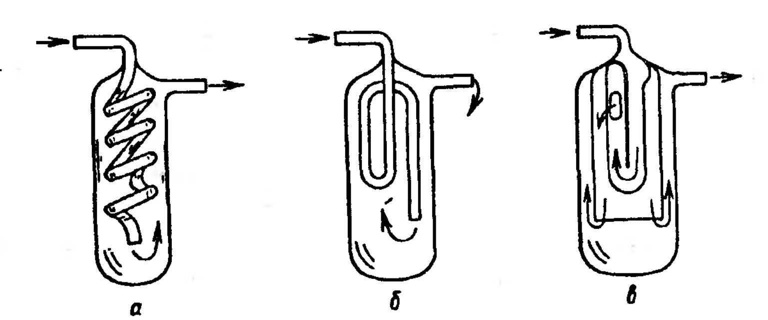


Рис. 268. Ловушки длительного контакта с конденсирующимся газом: с змеевиковой трубкой (*а*), со спиральной трубкой (*б*) и трехстенная (*в*)

Сосуды, изображенные на рис. 268, применяют для вымораживания газов, требующих более продолжительного контакта с охлаждаемой поверхностью. К ним прежде всего принадлежат газы с температурой плавления от –180 до –150 °С. Ловушки этого типа ставят также на вакуумных линиях с большой скоростью отсасывания газа. Однако они обладают большим сопротивлением потоку газа.

10.10. Хранение газов

Для хранения газов в зависимости от их количества, чистоты и длительности хранения используют различные сосуды и приспособления. Небольшие объемы газов хранят в газовой бюретке (см. рис. 84) или колбе, или пипетке. Газы объемом от 1 до 5 л содержат в аспираторах и газометрах, а для хранения десятков литров применяют лабораторные газгольдеры. Большие количества газов хранят в сжатом или жидком состояниях в стальных баллонах.

Сосуды для хранения небольших количеств газа. Самое простое устройство для хранения газа – круглодонная колба (см. разд. 2.1) и газовая пипетка емкостью 250 – 500 мл с двумя кранами на концах.

Перед наполнением колбы газом в нее наливают воду или другую жидкость, которая не взаимодействует с газом, до самого верхнего конца и опускают в сосуд с той же жидкостью, чтобы в колбу не попал ни один пузырек воздуха. В горло колбы под жидкостью вводят трубку, подводящую газ (рис. 269,*а*). Газ, пробулькивая в колбу, вытесняет из нее жидкость. Когда в колбе останется немного жидкости, трубку удаляют, колбу под жидкостью закрывают пробкой, вынимают из сосуда не переворачивая и хранят вверх дном. Жидкость, находящаяся над пробкой, служит жидкостным затвором.

Перед наполнением газовой пипетки *2* (рис. 269,*б*) в нее впускают запирающую жидкость, что достигается при открытых кранах *1* и *4* подъемом уравнительного сосуда *3* чуть выше крана *1*. Затем краны закрывают – сначала нижний *4*, потом верхний *1*. Заполненную жидкостью пипетку присоединяют к источнику газа при помощи резинового или полимерного шланга. Открыв краны и опуская сосуд *3*, засасывают газ в пипетку до полного вытеснения из нее жидкости, после чего краны закрывают.

Небольшие количества газа хранят также в газометре Боденштейна (рис. 269,*в*), который состоит из колокола *3*, погруженного открытым концом в сосуд *4* с ртутью. Перед заполнением газом колокол *3* откачивают через кран *1*, и он опускается

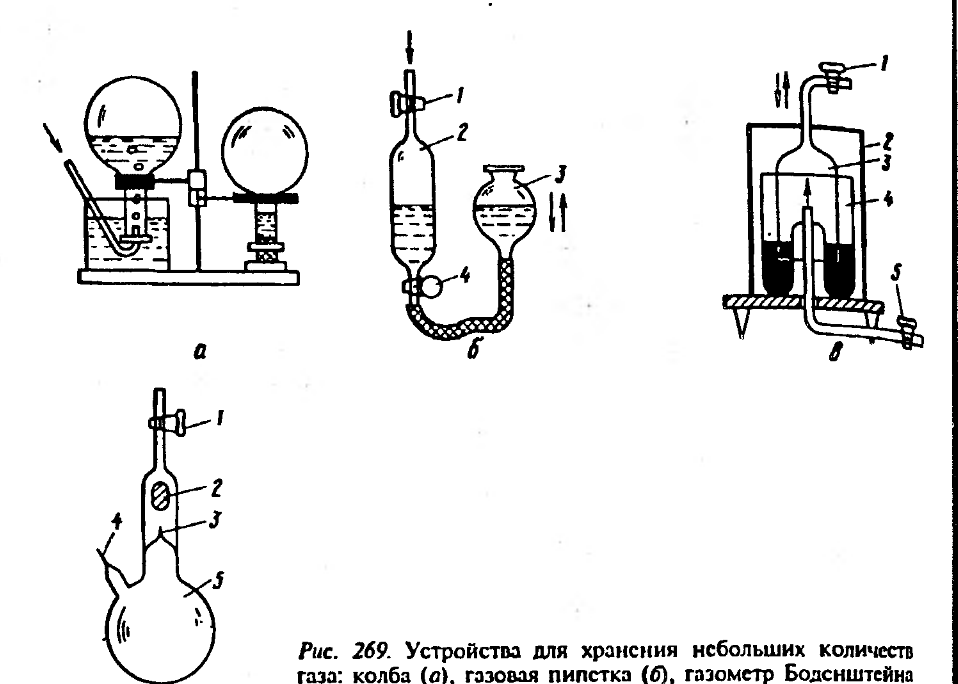


Рис. 269. Устройства для хранения небольших количеств газа: колба (*а*), газовая пипетка (*б*), газометр Бодснштейна (*в*) и колба Гнаука (*г*)

почти полностью в сосуд с ртутью. Затем кран *1* закрывают и через кран *5* впускают газ, поднимающий колокол до упора в крышку деревянной коробки *2*. Выпускают газ через кран *1*.

Хранение небольших порций особо чистых газов осуществляют в стеклянных колбах Гнаука с запаянным носиком *3* (рис. 269,*г*), снабженных вакуумным краном *1* (см. рис. 36) с обрезком стеклянной палочки *2*.

Перед заполнением газом из сосуда *5* предварительно удаляют воздух через отросток *4*, после чего через этот же отросток впускают газ для хранения. Затем отросток запаивают. Перед использованием газа колбу встряхивают или несколько раз переворачивают для того, чтобы обрезок стеклянной палочки разбил носик *3*.

Аспираторы (от лат. *aspirare* – дуть, выдыхать) – приборы для засасывания и хранения газов, состоящие из двух сосудов, например двух склянок. В верхней склянке *1* (рис. 270,*а*) находится вытесняющая газ жидкость, а в нижней *5* собирается и хранится газ. Резиновая трубка *3*, соединяющая две склянки, перекрывается краном *2*. Аспираторы этого типа позволяют создавать различное избыточное давление выходящего газа путем подъема или опускания склянки *1*.

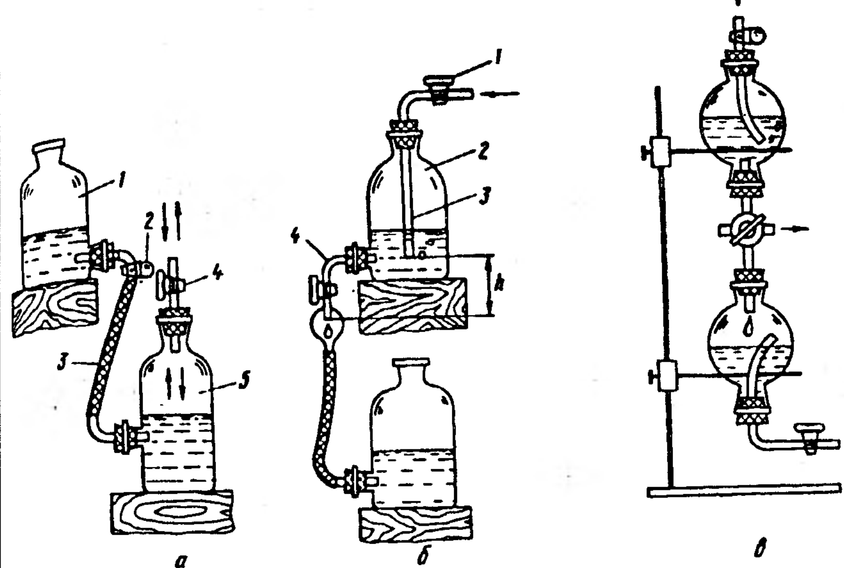


Рис. 270. Аспираторы: простой (*а*), с сосудом Мариотта (*б*) и перекидной (*в*)

Чтобы заполнить газом сосуд *5*, вынимают пробку с краном *4* и заливают его целиком из сосуда *1* жидкостью, не растворяющей газ и не взаимодействующей с ним. Затем вставляют пробку и, открыв кран *4*, опускают склянку *1* ниже сосуда *5*. Перетекающая из этого сосуда в сосуд *1* жидкость будет засасывать газ от источника через кран *4*.

Если необходимо, чтобы газ поступал в аспиратор с постоянной скоростью, независимо от понижения уровня жидкости в нем, его превращают в сосуд Мариотта (см. рис. 151). Тогда засасываемый газ будет всегда находиться под разряжением, определяемым значением *h*, которое соответствует перепаду уровня жидкости между концом трубки *3* и нижним отверстием трубки *4*, из которого свободно вытекает жидкость.

Перекидной аспиратор (рис. 270,*в*) состоит из двух сосудов, соединенных между собой краном и укрепленных в штативе на двух кольцах. Для удобства работы с таким аспиратором его можно укреплять в специальном приспособлении на оси, вокруг которой он может вращаться.

Газ засасывается при перетекании жидкости из верхнего сосуда в нижний. Для вытеснения собранного газа аспиратор переворачивают, и газ вытесняется жидкостью, сливаемой из верхнего сосуда.

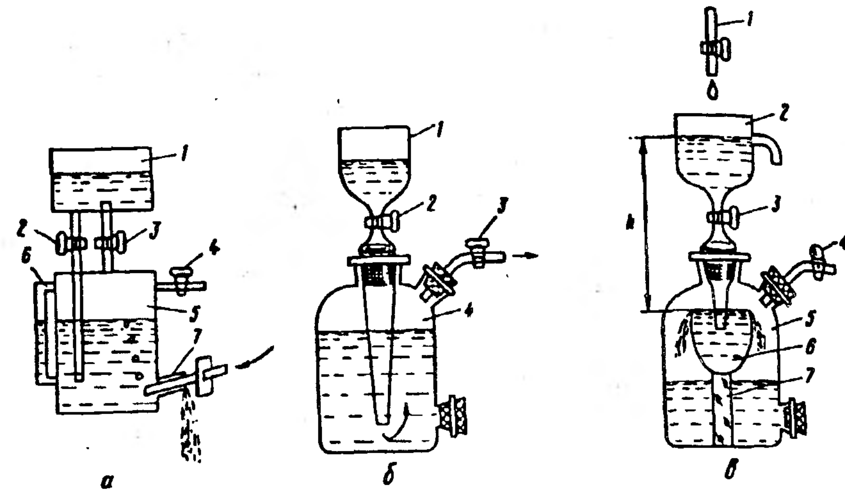


Рис. 271. Газометры Пепи (*а*), Берцелиуса (*б*) и Бетти (*в*)

Газометры. Принцип действия всех газометров почти одинаков: газ вытесняется из нижней склянки, в которой он хранится, жидкостью из воронки или верхней склянки.

Газометр Пепи (рис. 271,*а*) может быть металлическим и стеклянным. Он состоит из сосуда *5*, в котором хранится газ, и воронки *1*. Чтобы заполнить газометр газом, в него заливают через воронку *1* жидкость, предварительно открыв краны *2* и *4*. Жидкость поступает в сосуд *5* через кран *2*, а воздух выходит через кран *4*. Для удаления всего воздуха, газометр наклоняют так, чтобы кран *4* был выше своего нормального положения. Когда при таком наклоне из крана *4* пойдет жидкость газометр бедет наполнен полностью. Затем краны *2* и *4* закрывают, вынимают из тубуса *7* пробку и вводят в него трубку, подводящую газ.

По мере заполнения сосуда *5* газом жидкость, находящаяся в нем, вытекает. Чтобы вода стекала в подставленный сосуд, на трубку, подводящую газ, надевают кусок плотной резины или кусок жести для направленного стекания жидкости из газометра. Заполнение газометра заканчивают, как только уровень жидкости подойдет к тубусу *7*, который затем надежно закрывают пробкой.

Для потребления газа открывают кран *2*, а затем кран *4*. Жидкость из воронки *1* заполняет сосуд *5* и вытесняет газ. Скорость выходящего газа регулируют кранами *4* и *2*. По мере отбора давление газа постепенно снижается. Кран *3* служит для наполнения газом небольших колб и цилиндров, располагаемых над верхним отверстием трубки с этим краном и наполненных предварительно жидкостью. Для их заполнения при закрытом кране *4* открывают краны *2* и *3*. Газ поступает в колбу или цилиндр, вытесняя жидкость.

Если же требуется наполнить газометр газом, имеющим давление, равное или меньшее атмосферного, трубку, подводящую газ, присоединяют к открытому крану *4* и вынимают пробку из тубуса *7*. Краны *2* и *3* при этом должны быть закрыты. Вода, вытекая из тубуса *7*, засасывает газ в сосуд *5*.

Аналогичные операции проводят и со стеклянным *газометром Берцелиуса* (рис. 271,*б*), выпускаемого отечественными фирмами объемом 3, 5, 10 и 20 л.

Берцелиус Йенс Якоб (1779–1848) – шведский химик. В 1814 г. ввел современное обозначение химических элементов. Открыл химические элементы Ce, Se и Th.

Все шлифы газометра Берцелиуса должны быть притерты и смазаны (см. разд. 1.7 и 2.4). В исправном газометре *4* при закрытом кране *3* и открытом кране *2* уровень воды в воронке *1* не должен уменьшаться в течение 24 ч более, чем на 5 мм. Для обнаружения утечки газа из газометра выливают всю жидкость, закрывают кран *3* и наполняют воронку *1* водой доверху. Затем открывают кран *2* и следят за тем, вытекает ли из воронки вода и не слышен ли свист выходящего воздуха. Подозрительное место смачивают мыльной водой и смотрят, не образуются ли мыльные пузырьки из-за выходящего воздуха.

Если необходимо использовать газ с постоянным давлением, применяют *газометр Бетти* (рис. 271,*в*). Когда кран *4* открыт, газ из него выходит с постоянным давлением, равным гидростатическому давлению, определяемому высотой *h*. В воронку *2* при выпуске газа непрерывно из трубки *1* подают жидкость, частично удаляемую через сливную трубку для поддержания постоянного уровня. Из воронки жидкость попадает в переливной сосуд *6*, из которого она выливается через край в сосуд *5*. Стойка *7* поддерживает сосуд *6*.

Бетти Марио (1875–1942) – итальянский химик-органик.

Лабораторные газгольдеры (рис. 272,*а*) изготавливают из нержавеющей стали или титана. Для хранения агрессивных газов металл заменяют на винипласт, полипропилен и другие полимерные материалы (см. разд. 1.3). Основная часть газгольдера *1* – колокол *2*, опущенный в залитое жидкостью между цилиндрами *1* и *4* кольцевое пространство *5*, где жидкость образует гидравлический затвор. Колокол подвешивают на капроновой толстой нити, перекинутой через блоки. Уравновешивают колокол грузом из съемных металлических дисков.

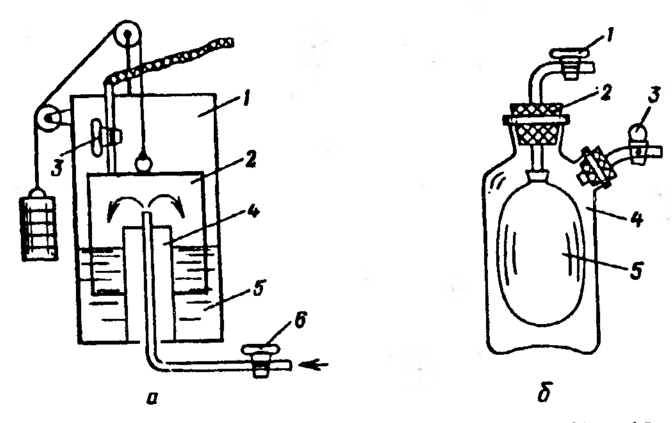


Рис. 272. Лабораторный газгольдер (*а*) и газометр Кале (*б*)

Газгольдер наполняют газом через кран *6*. Если газ подают под давлением, то колокол, уравновешенный грузом, поднимается вверх. Если же газ надо засасывать, то массу груза увеличивают. Для выпуска газа из газгольдера массу груза уменьшают и колокол, опускаясь, выдавливает газ через кран *3*.

Газометр Кале без запирающей жидкости состоит из склянки *4* (рис. 272,*б*), в которой находится резиновая камера *5*, закрепленная на трубке с краном *1*, проходящей через пробку *2*. Через этот кран выпускают и впускают газ. Кран *3* служит для регулирования давления газа в резиновой камере. Камеру готовят из силиконового каучука, обладающего меньшей газопроницаемостью, чем обычная резина. Известно, что через стенку резиновой камеры толщиной 1,5 мм при давлении 0,1 МПа (≈1 атм) диффундирует азот, водород и кислород в количествах равных соответственно 4,4; 70 и 20 см^3/(м^2 · ч).

Запирающие жидкости. Наилучшей жидкостью для газометров, газгольдеров и других сосудов, в которых хранят газы, является ртуть. Растворимость газов в ртути настолько мала, что ее не всегда можно определить экспериментально. Над ртутью можно хранить BF_3, BCl_3, CCl_2O, H_2C_2, H_2S, C_2H_4, CO, CO_2, NO, N_2O, PH_3, NH_3, SO_2, SiF_4, сухие HCl и HBr. Широкому применению ртути в качестве запирающей жидкости препятствуют ее ядовитость и сравнительно высокая цена.

Для таких газов как O_2, N_2, CO, CH_4, He, Xe, Ar, H_2, NO, Ne, SF_6 в качестве жидкости для газометров и газгольдеров применяют чистую воду. Растворимость этих газов в воде в нормальных условиях (в мл/100 г H_2O) находится в интервале от 0,97 (He) до 5,2 (Ar). Только Xe обладает повышенной растворимостью, составляющей 24,1 мл в 100 г H_2O. Растворимость

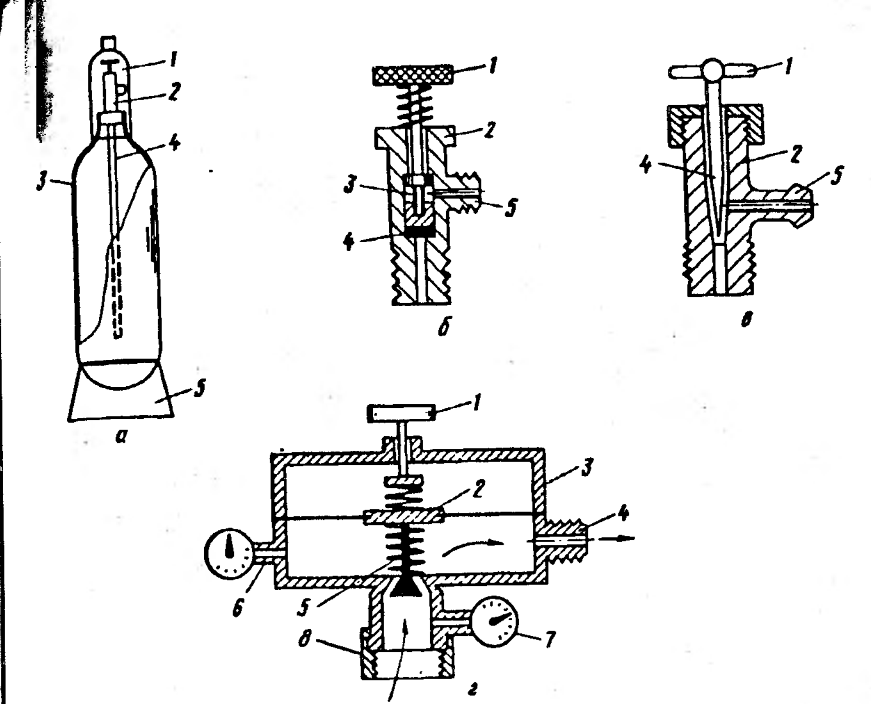


Рис. 273. Баллон для хранения газа (*а*). Схемы запорных вентилей (*б*, *в*) и редуктора (*г*)

газов можно понизить, если использовать водный раствор серной кислоты, почти насыщенный сульфатом натрия.

Такой раствор готовят следующим образом: 200 г безводного Na_2SO_4 растворяют в 800 мл воды и добавляют 40 мл концентрированной H_2SO_4, после чего полученный раствор кипятят с обратным холодильником (см. разд. 8.4) для удаления растворенных газов.

В такой жидкости растворимость перечисленных выше газов понижается почти вдвое.

Водород и диоксид углерода лучше не хранить, а получать непосредственно перед экспериментом из аппарата Киппа (см. рис. 229).

Хлор, тетрафторид кремния и хлороводород хранят в газометрах над серной кислотой.

Баллоны. Некоторые газы, используемые в лаборатории, находятся в баллонах *3* – стальных цилиндрических сосудах со сферическим дном (рис. 273,*а*) и суженной верхней частью, в которую ввернут запорный вентиль *2*. Для предохранения вентиля от повреждений на верхнюю часть баллона надевается железный колпак *1*. Нижняя часть баллона имеет приваренную

подставку *5* ("башмак"), позволяющую хранить баллон в вертикальном положении.

Баллоны, предназначенные для хранения газов (Cl_2, NH_3, SO_2 и др.), сжижающихся под давлением, имеют внутреннюю трубку *4*, идущую от запорного вентиля до дна баллона. Такие баллоны рекомендуется применять в перевернутом виде, чтобы конец трубки оказывался вне жидкости. В этом случае предотвращается возможный выброс жидкого газа из вентиля.

Запорные вентили изготавливают из бронзы или стали. Их корпус *2* (рис. 273,*б,в*) ввинчивается в верхнюю часть баллона. Выходной штуцер *5* перекрывает либо штифт *3* с седлом и прокладкой *4* (рис. 273,*б*), либо игла *4* (рис. 273,*в*), вворачиваемые в корпус при помощи ручки *1*. На штуцер *5* навинчивают редуктор или надевают резиновый или полимерный шланг.

Редуктор (рис. 273,*г*) – мембранный вентиль, снабженный двумя манометрами *6* и *7*. Манометр *7* при открытом запорном вентиле измеряет давление в баллоне, а манометр *6* – давление выходящего газа.

Чтобы перекрыть подачу газа, рукоятку *1* полностью выворачивают вращением против часовой стрелки. Давление газа прижимает конус *5* к отверстию и тем самым надежно закрывает выход газа.

Когда надо отобрать газ из баллона, сначала открывают запорный вентиль поворотом его ручки *1* против часовой стрелки (рис. 273, *б, в*), а затем рукоятку *1* редуктора вращают по направлению движения часовой стрелки, прижимая мембрану *2* ко дну корпуса *3* редуктора. Вместе с мембраной опускается конус *5*, открывая отверстие для прохода газа к штуцеру *4*. Редуктор крепят к штуцеру запорного вентиля накидной гайкой *8*.

В табл. 39 приведена опознавательная окраска баллонов со сжатыми газами, выпускаемыми фирмами России.

В баллонах, которые содержат жидкий газ, независимо от количества жидкости в баллоне манометр показывает давление пара.

Баллоны с ацетиленом заполнены пористой массой (пемза, уголь), пропитанной раствором ацетилена в ацетоне.

Для баллонов с кислородом применяют редукторы, не содержащие прокладок из органического материала. Смазывать части кислородного редуктора каким-либо маслом, так же как и надевать на выходной штуцер резиновые и другие шланги из органических материалов, кроме фторопластовых, категорически запрещается. В токе кислорода они могут воспламениться, что повлечет за собой взрыв баллона.

Вентиль, редуктор и манометры для баллонов с аммиаком и ацетиленом изготавливают только из стали. Все запорные приспособления, содержащие медь (бронза, латунь и др.), не должны использоваться при работе с аммиаком и ацетиленом из-за их взаимодействия с медью.

Таблица 39. **Опознавательная окраска и характеристика промышленных баллонов со сжатыми газами**

Газ	Окраска баллона	Цвет надписи	Давление, атм	Возможные примеси
N_2	Черная	Желтый	150	O_2, Ar, Ne, He
NH_3	Темно-желтая	Черный	30*	H_2O, CO_2, H_2, N_2
H_2C_2	Белая	Красный	15 – 20**	H_2O, O_2, N_2, $(CH_3)_2CO$
H_2	Темно-зеленая	Красный	150	N_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, H_2S
SO_2	Черная	Белый	6*	H_2O, O_2, N_2, CO_2
CO_2	Черная	Желтый	125*	C_2, N_2, H_2O, CO, SO_2, H_2S
O_2	Светло-голубая	Черный	150	H_2, N_2, Ar, CO_2, H_2O
CH_4	Красная	Белый	150	N_2, CO_2, H_2O
Cl_2	Зеленая	Синий	30*	O_2, N_2, HCl, CCl_2O, CO_2

*Жидкость.

**Раствор в ацетоне.

Баллоны хранят в вертикальном положении в специальных стойках или прикрепляют к стене или лабораторному столу железными хомутами. Баллоны следует располагать вдали от отопительных батарей, каких-либо нагревательных приборов и электрических щитков. Они должны быть защищены также от попадания прямых солнечных лучей.

10.11. Измерение плотности и объема газов

Плотность газа В(ρ_B, г/л) определяют взвешиванием (m_B) небольшой стеклянной колбочки известного объема с газом (рис. 274,*а*) или газового пикнометра (см. рис. 77), применяя формулу

$$\rho_B = m_B/V,$$

где V – объем колбочки (5 – 20 мл) или пикнометра.

Колбочку взвешивают дважды: сначала вакуумированную, а затем наполненную исследуемым газом. По разности значений двух полученных масс узнают массу газа m_B, г. При заполнении колбочки газом измеряют его давление (см. разд. 10.4), а при взвешивании – температуру окружающей среды, которую принимают за температуру газа в колбочке. Найденные значения p и T газа дают возможность вычислить плотность газа при нормальных условиях (0 °C; ≈0,1 МПа).

Для уменьшения поправки на потерю массы колбочки с газом в воздухе при ее взвешивании (см. разд. 3.2) в качестве тары на другом плече коромысла весов располагают запаянную колбочку точно такого же объема. Поверхность этой колбочки об-

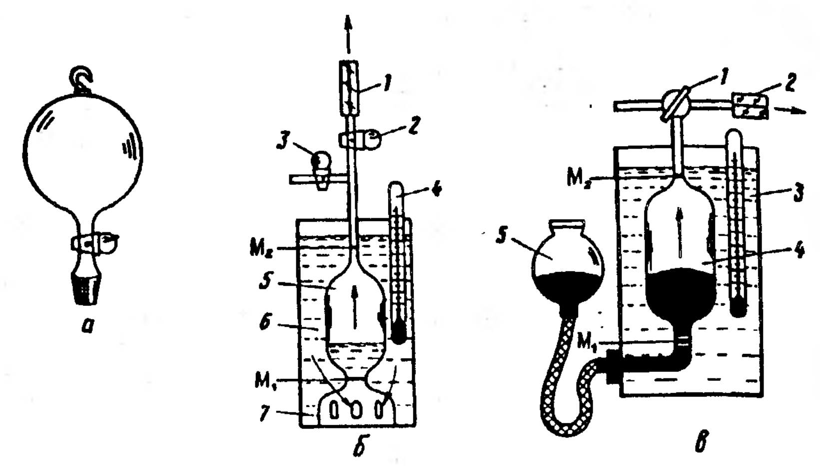


Рис. 274. Приборы для определения плотности газа: колбочка (*а*) и жидкостной (*б*) и ртутный (*в*) эффузиометры

рабатывают (очищают) каждый раз точно так же, как и взвешиваемой с газом.

В процессе вакуумирования (см. разд. 10.8) колбочку немного нагревают, оставляя подключенной к вакуумной системе в течение нескольких часов, поскольку остатки воздуха и влаги удаляются с трудом. У вакуумированной колбочки может измениться объем из-за сжатия стенок атмосферным давлением. Погрешность определения плотности легких газов от такого сжатия может достигать 1%. В отдельных случаях для газа определяют и относительную плотность d_B, т. е. отношение плотности данного газа ρ_B к плотности другого газа, выбранного в качестве стандартного ρ_0, взятого при тех же температуре и давлении:

$$d_B = \rho_B/\rho_0 = M_B/M_0,$$

где M_B и M_0 – соответственно молярные массы исследуемого газа B и стандартного, например воздуха или водорода, г/моль.

Для водорода $M_0 = 2{,}016$ г/моль, поэтому

$$d_B = M_B/2{,}016.$$

Из этого соотношения можно определить молярную массу газа, если принять его за идеальный.

Быстрым методом определения плотности газа является метод измерения продолжительности его истечения из малого отверстия под давлением, которая пропорциональна скорости истечения. Если плотность воздуха стандартного газа в нормальных условиях (0 °С, 0,1 МПа) равна 1,2928 г/л, то

$$\rho_B = 1{,}2928\tau_B^2/\tau_0^2,$$

где τ_B и τ_0 – время истечения газа B и воздуха соответственно.

Измерение плотности газа этим методом проводят при помощи *эффузиометра* (рис. 274,*б*) – широкого цилиндра *6* высотой около 400 мм, внутри которого находится сосуд *5* с основанием *7*, снабженным отверстиями для входа и выхода жидкости. На сосуде *5* нанесены две метки M_1 и M_2 для отсчета объема газа, время истечения которого наблюдают. Кран *3* служит для впуска газа, а кран *2* – для выпуска через капилляр *1*. Термометром *4* контролируют температуру газа.

Определение плотности газа по скорости его истечения выполняют следующим образом. Наполняют цилиндр *6* жидкостью, в которой газ почти нерастворим, чтобы был заполнен и сосуд *5* выше метки M_2. Затем через кран *3* жидкость выдавливают из сосуда *5* исследуемым газом ниже метки M_1, причем вся жидкость должна остаться в цилиндре. После этого, закрыв кран *3*, открывают кран *2* и дают выйти излишку газа через капилляр *1*. Как только жидкость достигнет метки M_1, включают секундомер. Жидкость, вытесняя газ, постепенно поднимается до метки M_2. В момент касания мениска жидкости метки M_2 секундомер выключают. Опыт повторяют 2–3 раза. Аналогичные операции проводят и с воздухом, тщательно промыв им сосуд *5* от остатков исследуемого газа. Разные наблюдения длительности истечения газа не должны различаться более чем на 0,2 – 0,3 с.

Если для исследуемого газа нельзя подобрать жидкость, в которой он был бы малорастворим, применяют *ртутный эффузиометр* (рис. 274,*в*). Он состоит из стеклянного сосуда *4* с трехходовым краном *1* и уравнительного сосуда *5*, наполненного ртутью. Сосуд *4* находится в стеклянном сосуде *3*, выполняющем функции термостата. Через кран *1* в сосуд *4* вводят газ, вытесняя ртуть ниже метки M_1. Выпускают исследуемый газ или воздух через капилляр *2*, подняв уравнительный сосуд *5*. Более чувствительными приборами для определения плотности газов являются *газовый ареометр Штока* (рис. 275,*а*) и газовые весы (см. рис. 71).

Шток Альфред (1876–1946) – немецкий химик-неорганик и аналитик.

В ареометре Штока один конец кварцевой трубки раздут в тонкостенный шар *1* диаметром 30 – 35 мм, наполненный воздухом, а другой оттянут в волосок *7*. Внутрь трубки плотно вставлен небольшой железный стержень *3*. Острием *4* трубка с

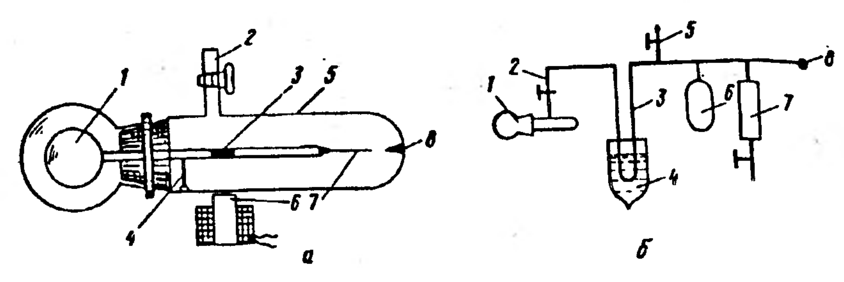


Рис. 275. Ареометр Штока (*а*) и схема установки (*б*)

шаром опирается на кварцевую или агатовую опору. Трубка с шаром помещены в кварцевый сосуд *5* с пришлифованной круглой пробкой. Вне сосуда расположен соленоид *6* с железным сердечником. При помощи тока различной силы, протекающего через соленоид, выравнивают положение коромысла с шаром так, чтобы волосок *7* указывал точно на индикатор нуля *8*. За положением волоска наблюдают при помощи зрительной трубы или микроскопа.

Ареометр Штока приваривают к трубке *2* для устранения каких-либо вибраций.

Шар с трубкой находятся в равновесии при данной плотности окружающего их газа. Если в сосуде *5* один газ заменить на другой при постоянном давлении, то равновесие нарушится из-за изменения плотности газа. Для его восстановления необходимо либо притянуть стержень *3* электромагнитом *6* вниз при понижении плотности газа, либо дать ему подняться вверх при увеличении плотности. Сила тока, протекающего через соленоид, при достижении равновесия прямо пропорциональна изменению плотности.

Прибор градуируют по газам известной плотности. Точность ареометра Штока 0,01 – 0,1%, чувствительность порядка 10^{-7} г, диапазон измерений от 0 до 4 г/л.

Установка с ареометром Штока. Ареометр Штока *1* (рис. 275,*б*) присоединяют к вакуумной системе так, что он висит на трубке *2* как на пружине. Колено *3* трубки *2* погружено в сосуд Дьюара *4* с охлаждающей смесью (см. разд. 6.11), позволяющей поддерживать температуру не выше –80 °С для конденсации пара ртути, если для создания вакуума в ареометре используют диффузионный ртутный насос (см. разд. 262,*а*). Кран *5* соединяет ареометр с колбой, содержащей иссследуемый газ. Ловушка *6* (см. разд. 10.9) защищает диффузионный насос от воздействия исследуемого газа, а приспособление *7* служит для точной регулировки давления (см. разд. 10.6). Вся система через трубку *8* соединена с диффузионным насосом.

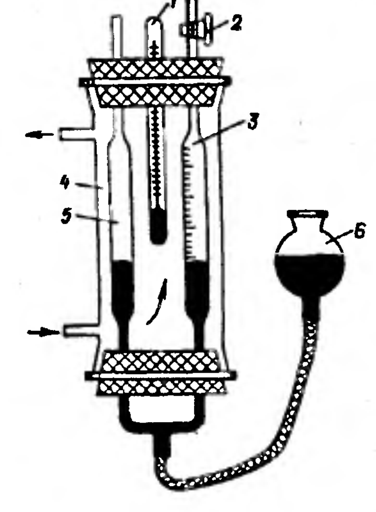


Рис. 276. Прибор для измерения объема газа

Объем газа измеряют при помощи калиброванных газовых бюреток (см. рис. 84) с термостатируемой водяной рубашкой. Во избежание поправок на капиллярные явления газовую *3* и компенсационную *5* бюретки подбирают одинакового диаметра и располагают в термостатируемой рубашке *4* рядом (рис. 276). В качестве запирающих жидкостей применяют ртуть, глицерин и другие жидкости, плохо растворяющие исследуемый газ.

Оперируют этим прибором следующим образом. Сначала заполняют бюретки жидкостью до уровня выше крана *2*, поднимая сосуд *6*. Затем газовую бюретку соединяют с источником газа и вводят его, опуская сосуд *6*, после чего кран *2* закрывают. Для уравнивания давления газа, находящегося в бюретке *3*, с атмосферным давлением сосуд *6* подносят вплотную к бюретке и устанавливают на такой высоте, чтобы мениски ртути в компенсационной *5* и газовой *3* бюретках были на одном уровне. Поскольку компенсационная бюретка сообщается с атмосферой (ее верхний конец открыт), при таком положении менисков давление газа в газовой бюретке будет равно атмосферному.

Одновременно измеряют атмосферное давление по барометру (см. разд. 10.4) и температуру воды в рубашке *4* при помощи термометра *1*.

Найденный объем газа приводят к нормальным условиям (0 °С; 0,1 МПа), используя уравнение для идеального газа:

$$V_0 = 273{,}16Vp/760(273{,}16 + t) = Vp[0{,}3594/(273{,}16 + t)],$$

где V_0 и V – приведенный к нормальным условиям объем (л) газа и измеренный объем газа при температуре t (°С) соответственно; p – атмосферное давление в момент измерения объема газа, торр.

Если газ содержит пары воды или находился перед измерением объема в сосуде над водой или водным раствором, то его объем приводят к нормальным условиям с учетом давления пара воды p_1 при температуре опыта (см. табл. 37):

$$V_0 = 273{,}16V(p - p_1)/760(273{,}16 + t) =$$
$$= V(p - p_1)[0{,}3594/(273{,}16 + t)].$$

Уравнения применяют в том случае, если атмосферное давление при измерении объема газа было сравнительно близко к

760 торр. Давление реального газа всегда меньше, чем у идеального, из-за взаимодействия молекул. Поэтому в найденное значение объема газа вводят поправку на неидеальность газа, взятую из специальных справочников.

10.12. Определение влажности газов

Для определения влажности применяют различные химические и физические методы. Здесь будут рассмотрены лишь некоторые физические методы.

Психрометрический метод определения влажности воздуха основан на измерении разности температур "сухого" и "влажного" термометров при помощи психрометров Августа и Асмана. *Психрометр Августа* состоит из двух одинаковых ртутных термометров с ценой деления 0,2 °С, укрепленных рядом. Ртутный резервуар одного из них плотно обернут кусочком батиста или марли, опущенным в сосуд с чистой водой. С поверхности ткани вода испаряется тем легче, чем меньше в воздухе влаги. Поэтому "влажный" термометр показывает более низкую температуру, чем "сухой". По разности показаний двух термометров находят относительную влажность воздуха, используя психрометрические таблицы, прилагаемые к прибору. Небольшая часть данных этих таблиц для температур, с которыми чаще всего имеют дело в лабораториях, приведена в табл. 40.

Показания "влажного" термометра зависят от скорости движения воздуха в непосредственной близости от него, поэтому психрометр Августа применяют в закрытых помещениях, где скорость движения воздуха мала, а психрометр установлен на расстоянии 1,5 – 2,0 м от пола и вдали от источников тепла.

Более совершенным является *аспирационный психрометр Асмана* (рис. 277,*а*). Он снабжен небольшим вентилятором *2*, работающим от часового механизма, который заводится ключом *1*, и создающим сильное (до 2 м/с) движение воздуха вокруг

Таблица 40. **Относительная влажность воздуха**

Температура воздуха, °С	Относительная влажность (%) при разности температур "сухого" и "влажного" термометров (°С)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
18	91	82	73	65	56	49	41	34
19	91	82	74	65	58	50	43	35
20	91	83	74	66	59	51	44	37
21	91	83	75	67	60	52	46	39
22	92	83	76	68	61	54	47	40
23	92	84	76	69	61	55	48	42
24	92	84	77	69	62	56	49	43
25	92	84	77	70	63	57	50	44

Рис. 277. Приборы для определения влажности воздуха: психрометр Асмана (*а*) и склянка с металлическим цилиндром (*б*)

ртутных резервуаров термометров *4* и *5*, один из которых обернут кусочком батиста.

Воздух обтекает нижнюю часть термометров, проходит по воздуховоду *6* к вентилятору и выбрасывается наружу через прорези *3*.

Асман Рихард (1845-1918) – немецкий аэролог, один из первых установил существование стратосферы.

Метод определения влажности газов по точке росы. *Точка росы* – это температура начала конденсации насыщенного водяного пара, обнаруживаемой по помутнению (появлению мельчайших капелек воды) зеркальной поверхности. Метод применяют в температурном интервале от -70 до +50 °С с погрешностью 2 – 3%.

Предельное содержание водяного пара в любом некондиционируемом газе зависит от температуры. Чем она ниже, тем меньше воды содержится в газовой фазе. При конденсации влаги парциальное давление водяных паров будет равно максимальному парциальному давлению водяного пара над водой при данной температуре, являющейся точкой росы.

Для определения *высокой влажности* (выше 5 мг/л) применяют простой прибор (рис. 277,*б*). Он состоит из стеклянной склянки *8* и пробирки *6*, изготовленной из нержавеющей стали (диаметр 25 мм, высота 100 – 110 мм) с полированной наружной поверхностью. В прибор наливают 5 – 10 мл этилового эфира *7*. В склянку *8* подают через трубку *4* исследуемый газ в течение 5 – 10 мин для удаления содержащегося в ней воздуха и выравнивания температур склянки подаваемого газа. Если при этом на поверхности металлического цилиндра *6* не появилось мельчайших капель влаги, то при помощи резиновой груши через трубку *2* пропускают воздух для испарения эфира и охлаждения пробирки до тех пор, пока блестящая поверхность металла не помутнеет. После этого испарение эфира прекращают и отмечают температуру по термометру *1*, а исследуемый газ продолжают пропускать до исчезновения росы. Среднее значение температур появления и исчезновения помутнения зеркальной по-

Таблица 41. **Содержание влаги в газе при разных точках росы**

Точка росы, °C	Содержание влаги, мг/л	Точка росы, °C	Содержание влаги, мг/л	Точка росы, °C	Содержание влаги, мг/л
4	6,39	16	13,69	28	27,09
5	6,82	17	14,43	29	28,62
6	7,28	18	15,31	30	30,21
7	7,76	19	16,25	31	31,89
8	8,28	20	17,32	32	33,64
9	8,82	21	18,25	33	35,48
10	9,39	22	19,33	34	37,40
11	10,01	23	20,48	35	39,41
12	10,64	24	21,68	36	41,51
13	11,32	25	22,93	37	43,71
14	12,03	26	24,24	38	46,50
15	12,82	27	25,64	39	48,40
				40	50,91

верхности цилиндра *6* дает точку росы. По найденному значению точки росы из табл. 41 находят содержание влаги в газе (в мг/л), а по табл. 37 – давление насыщенного пара воды, отвечающее той же температуре. Трубки *3* и *5* служат для выхода воздуха и газа.

При *небольшой влажности* газа применяют *влагомер* конструкции, показанной на рис. 278,*а*. Анализируемый газ пропускают через стеклянную камеру *1* и следят за появлением капелек влаги (росы) на полированной поверхности зеркала *2*. Для этого температуру зеркала постепенно понижают, опуская медленно медный стержень *4* в сосуд Дьюара *6* с охлаждающей смесью из этанола и твердого CO_2. В момент помутнения поверхности зеркала отмечают температуру по показаниям термопары *3*, связанной с гальванометром *5*. Вместо термопары под зеркалом можно поместить резервуар ртутного термометра, для которого высверливают отверстие в верхней части медного стержня (под зеркалом).

После фиксации температуры помутнения зеркала повышают температуру, вынимая медный стержень из охлаждающей смеси. В момент просветления зеркала опять записывают температуру. Среднее значение из двух измерений считают точкой росы.

Психрометр Илфельда (рис. 278,*б*) для определения точки росы состоит из зеркала *3*, охлаждаемого струей CO_2 из баллона *1*, подача которого регулируется краном *2*. Анализируемый газ проходит через трубку *4* вдоль зеркала. Для наблюдения за поверхностью зеркала применяют микроскоп *6* или лупу. При помутнении зеркала измеряют температуру термопарой *5* (см. разд. 5.6). Прибор позволяет устанавливать точку росы с точностью 1 – 2 °C.

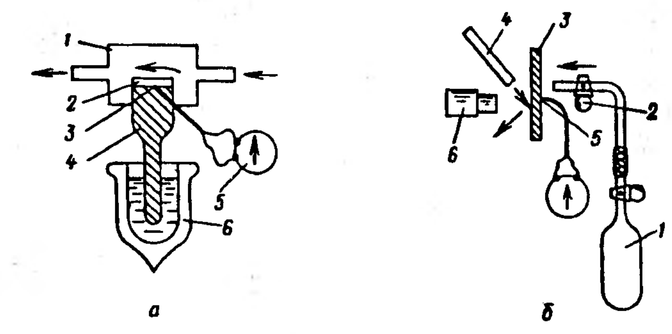


Рис. 278. Влагомер (*а*) и психрометр Илфельда (*б*)

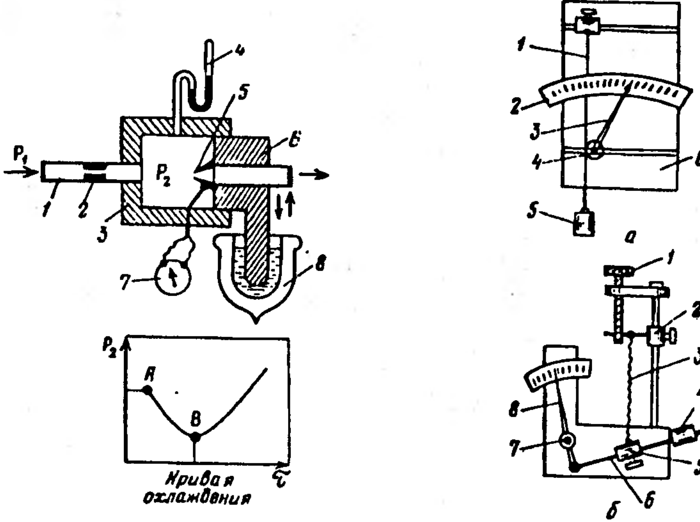


Рис. 279. Психрометр Паппаса:

1 – трубка для подачи анализируемого газа; *2* – диафрагма; *3* – изолирующая камера из полимерного материала; *4* – манометр; *5* – щель; *6* – медный блок; *7* – милливольтметр с термопарой; *8* – сосуд Дьюара

Рис. 280. Волосяные гигрометры с одним волоском (*а*) и с пучком волос (*б*)

В *психрометре Паппаса* (рис. 279) анализируемый газ пропускают через щель *5* медного блока *6* со скоростью 15 мл/мин при давлении $p = 7 \cdot 10^3$ Па. Конденсация пара воды вызывает закупорку щели *5* и повышение давления в камере *3*, отмечаемое по манометру *4*. Скачок давления на кривой охлаждения от точки *В* связан с появлением капель росы в отверстии щели. Отмеченная температура в месте сужения щели, соответствующая точке *В* на кривой охлаждения, и будет точкой росы. Для изготовления щели используют медную трубку диаметром 6 – 10 мм, ко-

торую с одной стороны распиливают, а затем распил сжимают в тисках и раскрывают щель до 0,5 – 1,0 мм.

Гигрометрический метод определения влажности. Метод основан на способности человеческого волоса изменять свою длину на 2 – 3% при изменении относительной влажности воздуха (волосяные гигрометры).

Волосяной гигрометр (рис. 280,*а*) состоит из металлической рамки *6*, внутри которой натянут обезжиренный волос *1*, неподвижно закрепленный вверху, а внизу перекинутый через вращающийся шкив *4*. На конце волоса для натяжения укреплен небольшой грузик *5*. К шкиву прикреплена стрелка *3*, которая в зависимости от изменения длины волоса перемещается по шкале *2*, проградуированной в процентах относительной влажности. Точность измерения влажности таким гигрометром ±3%.

Для достижения равновесия требуется около 30 мин. Так как чувствительность волоса к изменению влажности со временем меняется, то показания гигрометра периодически проверяют по психрометру Асмана (см. рис. 277,*а*).

Кроме человеческого волоса, применяют животную или целлофановую пленку толщиной от 5 до 30 мкм. Гигрометр подвешивают на стене вдали от источников тепла.

Гигрометр, в котором используется пучок человеческих волос (рис. 280,*б*) состоит из рычажной системы *6*, соединенной со стрелкой *8*. Коленчатый рычаг качается вокруг оси *7*. Одно плечо рычага – стрелка, а другое присоединено к пучку волос *3* с помощью муфты *5*. Длину отрезка рычага от оси *7* до муфты *5* можно регулировать. Натяжение пучка волос обеспечивает постоянный груз *4*. Винт *1* и муфта *2* предназначены для установки стрелки прибора на нуль.

До сих пор волосяной гигрометр остается наиболее простым и точным влагомером.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Грошовский Я. Техника высокого вакуума/Пер. с польск. М.: Мир, 1975.

Алексеев Н. Г., Прохоров В.А., Чмутов К.В. Современные электронные приборы и схемы в физико-химических исследованиях. М.: Химия, 1971.

Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия/Пер. с англ. М.: Химия, 1980.

Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970.

Менх Г. Техника высокого вакуума. М. – Л.: Энергия, 1965.

Гонек Н.Ф. Манометры. Л.: Машиностроение, 1979.

Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.

Руководство по неорганическому синтезу/Под ред. *Г. Брауэра*.М.: Мир, 1985 – 1986, т. 1 – 6.

Мюллер Г., Гнаук Г. Газы высокой чистоты. М.: Мир, 1968.



Глава 11

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И СИНТЕЗЫ

11.1. Основные понятия и определения

Электрохимические работы в лаборатории связаны прежде всего с синтезом веществ, получением металлов и некоторых газов. При электрохимических исследованиях обычно определяют водородный показатель (pH); в ряде случаев применяют химические источники тока.

Электрохимические аналитические работы, требующие применения электронной аппаратуры (полярография, амперометрия, кулонометрия, потенциометрическое титрование и др.) здесь не рассматриваются, поскольку им посвящены многочисленные монографии.

Ниже кратко изложены основные электрохимические величины, их единицы измерения и символы, рекомендуемые ИЮПАК.

Стандартный электродный потенциал (символ φ^0, единица – вольт, В) – напряжение гальванического элемента *E*, содержащего стандартный водородный и измеряемый электроды, в условиях, когда активности всех участников окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе, равны единице, внешнее давление составляет 1 атм (≈0,1 МПа), а температура 25 °С.

Значение φ^0 считают положительным, если измеряемый электрод заряжен более положительно, чем стандартный водородный.

Стандартный электродный потенциал всегда относят к электродной полуреакции восстановления. Например, значение $\varphi^0(Zn/Zn^{2+}) = -0{,}763$ В относят к электродной полуреакции

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn.$$

Цинковый электрод в этом случае заряжен отрицательно по сравнению со стандартным водородным.

Напряжение гальванического элемента (символ *E*, единица – вольт, В) – физическая величина, равная отношению электрической работы $W_э$, совершенной при перемещении положительного заряда вдоль всей электрической цепи, включая и гальванический элемент, к заряду *Q*:

$$E = W_э/Q. \quad (11.1)$$

Напряжение гальванического элемента – это предельное значение разности электродных потенциалов элемента при токе через него, стремящемся к нулю:

$$E = \varphi_п - \varphi_л, \quad (11.2)$$

где $\varphi_п$ и $\varphi_л$ – соответственно электродные потенциалы правого и левого электродов; *E* – напряжение гальванического элемента.

Значение *E* принято считать положительным, если электрический ток во внешней цепи течет от левого электрода $\varphi_л$ к правому $\varphi_п$. При таком условии левый электрод является отрицательным полюсом элемента и около него протекает реакция окисления (потеря веществом электронов), а правый электрод –

положительным полюсом гальванического элемента, около которого протекает реакция восстановления (приобретение веществом электронов).

В процессе электрохимического синтеза необходимо следить за силой тока, напряжением на электролизере, его сопротивлением и количеством электричества.

Электрическое напряжение (символ U, единица – вольт, В) – физическая величина, численно равная работе, совершаемой полем кулоновских сил при перемещении одиночного положительного заряда на участке электрической цепи, на концах которой измеряют электрическое напряжение. Вольт В = = 1 Дж · Кл.

Количество электричества (символ Q, единица – кулон, Кл) – электрический заряд, переносимый через поперечное сечение проводника в одну секунду при силе постоянного тока в 1 А (1 Кл = 1 А · с).

Электрическое сопротивление (символ R, единица ом, Ом) – физическая величина, численно равная отношению электрического напряжения на концах участка электрической цепи к силе тока I в цепи:

$$R = U/I. \tag{11.3}$$

Отсюда следует, что 1 Ом = 1 В/А.

Удельное электрическое сопротивление (символ ρ, единица – Ом · см) определяют из уравнения

$$R = \rho l/S, \tag{11.4}$$

где l – длина проводника, см; S – поперечное сечение проводника или электролита, $см^2$.

Удельная электрическая проводимость (символ σ, единица – $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ или символ κ, единица – сименс на сантиметр, См/см) – физическая величина, обратная удельному электрическому сопротивлению. Рекомендуют в качестве единицы применять Ом · см, а не См/см, так как из-за схожести обозначений сименса и сантиметра возникает возможность ошибки.

11.2. Химические источники тока и электроды

Химические источники тока – устройства, создающие напряжение между двумя электродами в результате протекания около них окислительно-восстановительных реакций.

Химические источники тока, используемые в лабораторной практике, делят на две группы: гальванические элементы и аккумуляторы. К *гальваническим элементам* (табл. 42) относят устройства, которые допускают лишь одноразовое использование заключенных в них окислителей и восстановителей. Полностью разряженные гальванические элементы к дальнейшей работе непригодны. Заметим, что гальванические элементы бывают с жидкими и сухими электролитами.

Химические источники тока, которые после их частичного разряжения можно регенерировать при пропускании постоянного тока в направлении, обратном направлению тока при разрядке, называют *аккумуляторами*. В отличие от гальванического элемента аккумулятор сам энергию не производит, хотя в нем и протекают окислительно-восстановительные реакции. Он ее накапливает при зарядке и отдает при разрядке. Электрод, который при разрядке был катодом, при зарядке становится анодом.

Таблица 42. **Характеристики некоторых гальванических элементов**

Элемент	Отрицательный электрод	Электролит	Положительный электрод	Напряжение, В
Бунзена	Zn	$H_2SO_4 + HNO_3$	C	1,95
Грене – Поггендорфа	Zn	$H_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7$	C	2,00
Даниеля – Якоби	Zn	$ZnSO_4 \mid CuSO_4$	Cu	1,09
Лаланда	Zn	KOH	CuO	0,90
Лекланше	Zn	$NH_4Cl \mid MnO_2$	C	1,85
Марганцево-магниевый	Mg	$MgBr_2$	MnO_2, C	1,90
Медно-магниевый	Mg	$MgCl_2$	Cu_2Cl_2, C	1,80
Ртутно-цинковый	Zn	KOH	HgO, C	1,35
Свинцово-цинковый	Zn	H_2SO_4	PbO_2, C	2,20

Гальванический элемент – это не только источник постоянного тока. Он служит и прибором для измерения стандартного электродного потенциала конкретной окислительной или восстановительной полуреакции. В таком приборе основным электродом сравнения является водородный электрод, потенциал которого для определенных условий принят равным нулю.

Гальванические элементы. Если в лаборатории по тем или иным причинам нет фирменного источника постоянного тока и нет средств на его приобретение, то его можно сравнительно легко создать самому.

К наиболее простым в эксплуатации и изготовлении относятся элементы Лекланше, Грене – Поггендорфа и Лаланда.

В элементе Лекланше (рис. 281,*а*) положительным электродом служит угольный стержень или пластинка *1*, погруженная в анодную массу, смесь порошкообразных диоксида марганца и графита (кокса, сажи). Диоксид марганца предотвращает выделение водорода на электроде, снижает тем самым внутреннее сопротивление и уменьшает саморазряд элемента.

Электрод *1* и анодную массу *5* загружают с уплотнением в пористый керамический цилиндр *4*. Вместо него можно использовать чехол из стеклянной ткани или перфорированный полиэтиленовый цилиндр с нанесенным на него слоем ацетат- или нитроцеллюлозы (см. разд. 1.5).

Отрицательный электрод – амальгамированный цинковый цилиндр *3* или амальгамированная цинковая пластинка. Электролитом *6* служит 25%-й водный раствор NH_4Cl с добавкой 0,5% $ZnCl_2$ и $K_2Cr_2O_7$. Стеклянный сосуд *2* закрывают деревянной крышкой, пропитанной парафином, фторопластовой или полиэтиленовой крышкой.

Хранить цинковый электрод следует только в сухом виде. Поэтому после использования элемента вынимают цинковый электрод, тщательно промывают его водой и высушивают. Для

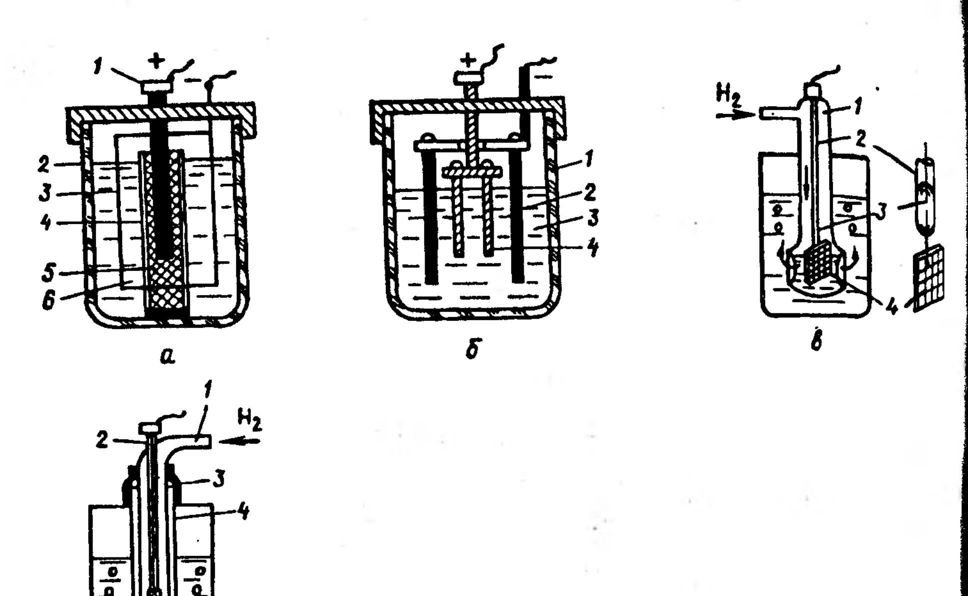


Рис. 281. Гальванические элементы Лекланше (*а*) и Лаланда (*б*). Водородные электроды Гильдебранда (*в*) и Вуда (*г*)

предохранения от быстрого разрушения электрод амальгамируют.

Для этого его очищают тонкой наждачной бумагой и промывают 10%-й серной кислотой. Затем в эмалированную кювету наливают 1 – 2%-й водный раствор HCl и немного ртути (работать надо под тягой!). В эту смесь погружают электрод и, поворачивая его, натирают со всех сторон ртутью при помощи зубной щетки до тех пор, пока цинк не покроется ровным слоем амальгамы. Хорошо амальгамированный цинк, погруженный в хромовую смесь (см. разд. 2.9) не должен выделять водород.

Амальгамирование цинка следует возобновлять всякий раз после долгого хранения электрода без употребления.

При каждом даже кратковременном перерыве в использовании элемента цинковый электрод следует вынимать из электролита, поскольку реакция между ним и раствором идет независимо от того, замкнута электрическая цепь или нет.

Напряжение свежеприготовленного элемента Лекланше колеблется от 1,65 до 1,85 В. По мере разряда напряжение снижается.

Цинковый электрод можно заменить на магниевый. В этом случае в качестве электролита применяют водный раствор $MgBr_2$. Напряжение такого элемента равно 2,0 В.

Угольный электрод, если нет готового, можно приготовить из порошка древесного угля или кокса, смешав порошок со связующим материалом (увлажненная глина, декстрин, крахмал, мука или поливиниловый спирт). Смесь формуют, высушивают при 100 – 110 °С и отжигают в муфельной печи в токе азота или диоксида углерода. Водный раствор декстрина придает массе угольного порошка высокую прочность. Муку употребляют в виде клейстера, полученного при 50 – 80 °С с добавкой к нему водного раствора аммиака или гидроксида натрия.

Лекланше Жозеф (1817–1885) – французский инженер. Гальванический элемент изобрел в 1865 г.

Элемент Грене – Поггендорфа состоит из амальгамированной цинковой пластинки и двух угольных электродов. Электролитом служит водный раствор $Na_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4.

Для приготовления электролита растворяют в 1 л воды 400 г $Na_2Cr_2O_7 \times 2H_2O$ (дихромат натрия лучше растворим в воде, чем дихромат калия) и 360 мл H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см^3. Применяют и более слабые растворы: в 1 л воды растворяют 160 г $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ и 100 мл H_2SO_4. Сначала к воде добавляют серную кислоту, а затем в горячий раствор высыпают порциями при помешивании соль. Если приходится применять $K_2Cr_2O_7$, то на 1 л воды берут 120 г соли и 130 мл кислоты.

Грене Альберт Карл (1760–1798) – немецкий химик.

Поггендорф Иоганн Христиан (1796–1877) – немецкий физик, электрохимик и метеоролог.

Элемент Лаланда (рис. 281,*б*) состоит из положительных электродов *4*, приготовленных из смеси CuO, медного порошка и связующего материала (декстрин, жидкое стекло, поливиниловый спирт). Смесь формуют в пластины, высушивают и прокаливают в муфельной печи в воздушной среде при 700 – 800 °С. Электроды закрепляют в стальной или медной рамке. Амальгамированные цинковые пластинки *2* (отрицательный электрод) монтируют в медной или латунной шине. Электролитом *3* служит 20%-й водный раствор гидроксидов натрия или калия. После использования элемента крышку с полиэтиленового сосуда *1* с электродами снимают, все ее части промывают водой и высушивают. Для предотвращения карбонизации электролита и "выползания" раствора из сосуда, на поверхность электролита наливают тонкий слой минерального неомыляемого масла.

Гальванический элемент Лаланда предназначен для длительной разрядки малым током. Он безотказен и прост в эксплуатации, имеет стабильное напряжение разрядки и легко собирается в любой химической лаборатории. Саморазрядный ток элемента ничтожен, и он может работать в течение многих лет без замены электродов.

Электроды для электрохимических измерений существуют нескольких типов: стеклянные, хингидронные, сурьмяные, каломельные, хлорсеребряные и др. Каломельные и хлорсеребряные рассмотрены в разд. 11.3.

Стандартные электродные потенциалы различных окислительно-восстановительных полуреакций измеряют с использованием водородного электрода.

Водородный электрод Гильдебранда (рис. 281,*в*) представляет собой платиновую пластинку *4* площадью 1 $см^2$ и толщиной 0,12 – 0,14 мм, припаянную к короткой платиновой проволоке, впаянной в конец стеклянной трубки *2* так, что часть ее входит внутрь трубки. Свободный конец проволоки либо припаивают к медной проволоке, ведущей к измерительному прибору, либо соединяют с последней при помощи небольшого количества ртути *3*, налитой в трубку *2*. Стеклянная трубка *2* находится внутри более широкой стеклянной трубки *1*, снабженной боковым отростком для пропускания водорода. Внизу трубка *1* имеет колоколообразное расширение для защиты платиновой пластинки от механических повреждений и удержания H_2, омывающего верхнюю часть пластинки.

Уровень жидкости внутри колокола поддерживают таким образом, чтобы нижняя половина пластинки была в нее погружена.

Перед использованием электрода платиновую пластинку активируют, нанося на ее поверхность мельчайшие частички платины – "платиновую чернь". Для этого в 1 – 3%-й водный раствор $H_2[PtCl_6]$ или $PtCl_4$, содержащий в 100 мл 0,2 г $Pb(CH_3COO)_2$, помещают в качестве катода трубку *2* с платиновой пластинкой *4*. Анодом служит другая платиновая пластинка. Через полученный раствор пропускают ток силой 200 – 400 мА 1 – 3 мин. После этой операции поверхность пластинки должна быть бархатисто-черной и однородной, без каких-либо полос.

Платиновая чернь из растворов гексахлороплатината водорода и тетрахлорида платины, не содержащих примеси ацетата свинца, осаждается неровно, а ацетат свинца в осадок не переходит. Для удаления попавших в осадок платиновой черни хлорид-ионов и молекулярного хлора электрод *2* в качестве катода погружают в водный разбавленный раствор серной кислоты и пропускают ток 2 – 5 мин. Хлор восстанавливается и переходит в раствор в виде HCl, а ионы Cl^- также извлекаются в раствор.

Водород к платиновой пластинке электрода подают из аппарата Киппа (см. рис. 229), предварительно очистив его от примесей O_2 и CO_2 (см. разд. 10.3). Давление водорода поддерживают на уровне 0,1 МПа, а скорость пропускания его через трубку *1* должна быть не более 1 – 2 пузырьков в секунду. Хранят водородный электрод в чистой воде.

Водородный электрод Вуда (рис. 281,*г*) состоит из стеклянной трубки *1*, платинового электрода *5* и передвижной стеклянной трубки *4*, закрепленной на трубке *1* обрезком резинового шланга *3*. Платиновый электрод представляет собой тонкую платиновую фольгу, обернутую вокруг стеклянного цилиндра, приваренного к стеклянной трубке *2*, внутри которой проходит платиновая проволока, соединяющая электрод с измерительным прибором. Через трубку *1* во время использования электрода

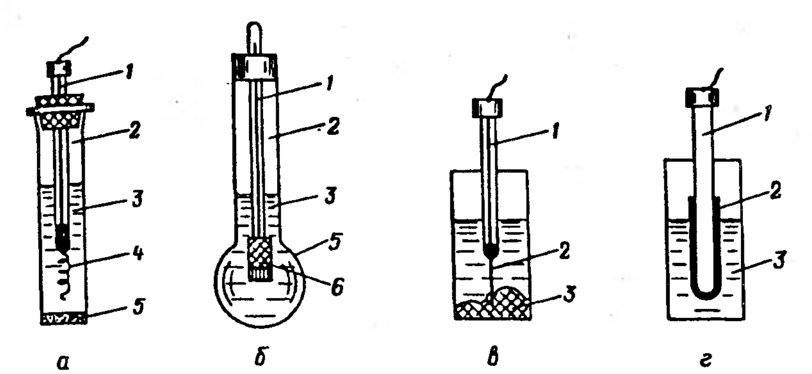


Рис. 282. Электроды: стеклянные Мак-Иннеса и Дола (*а*), обычный (*б*), хингидронный (*в*) и сурьмяный (*г*)

пропускают водород, как в электроде Гильдебранда, а трубку *4* опускают ниже трубки *1* (см. рис. 281,*г*).

Во время хранения электрода в чистой воде трубку *4* опускают ниже платинового электрода.

Стеклянный электрод представляет собой либо стеклянную трубку *2*, на один конец которой наплавлена тончайшая стеклянная мембрана *5* (рис. 282,*а*), либо стеклянную трубку, оканчивающуюся тонкостенным стеклянным шариком *5* (рис. 282,*б*). Внутри трубки *2* в том и другом случае находится водный 0,1 моль/л раствор HCl. В этот раствор *3* погружен контактный хлорсеребряный *4* (рис. 282,*а*) или каломельный *6* (рис. 282,*б*) электрод (см. разд. 11.3). Пластинчатые и шарообразные мембраны выплавляют из стекла, содержащего 65–72% SiO_2, 18–28% Li_2O, 7–9% CaO и до 3% Cs_2O. Трубка *1* содержит проводник, связывающий электрод с измерительным прибором.

Стеклянный электрод до известной степени аналогичен водородному электроду. В поверхностном слое стеклянной мембраны происходит замена ионов Li^+ и Cs^+ на ионы H_3O^+. Обмен ионами идет до установления некоторого равновесия, состояние которого зависит от концентрации ионов H_3O^+. Поэтому стеклянная мембрана функционирует как электрод, обратимый по отношению к ионам оксония.

Хранят стеклянные электроды в чистой воде. Высушенные мембраны теряют свои свойства.

Хингидронный электрод (рис. 282,*в*) очень прост, достаточно засыпать в исследуемую жидкость 50 – 100 мг хингидрона и погрузить в него стеклянную трубку *1* с платиновой проволокой *2*, и электрод готов к работе. Равновесие с хингидронным электродом наступает быстрее, чем с водородным. Хингидрон – малорастворимое в воде эквимолекулярное соединение хинона OC_6H_4O и гидрохинона HOC_6H_4OH.

Если обозначить хингидрон аббревиатурой **ХГ**, то равновесие с его участием можно записать в виде

$$ХГ + 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2ХГ + 2H_2O.$$

Потенциал хингидронного электрода меняется с изменением концентрации ионов H_3O^+ точно так же, как и потенциал водородного электрода. Воспроизводимость показаний хингидронного электрода составляет ±0,01 В, а значение стандартного потенциала для 25 °С равно $\varphi^0 = 0,69976$ В.

Хингидронный электрод более устойчив к ядам и окислителям и может быть использован в присутствии веществ, восстанавливаемых водородом. Основной недостаток электрода – невозможность его применения в растворах со значением pH > 8 и в нагретых выше 30 °С растворах.

Сурьмяный электрод (рис. 282,*г*) – это стержень или пластинка *1* из чистой сурьмы, опущенная в исследуемый раствор *3*. Электрод должен быть покрыт слоем *2* из оксида сурьмы Sb_2O_3 или раствор должен содержать суспензию этого оксида. Перед употреблением сурьмяный электрод полируют мягкой наждачной бумагой, а затем протирают беззольным бумажным фильтром (см. разд. 1.5).

Электрохимический процесс у сурьмяного электрода определяется уравнением

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Sb + 3H_2O.$$

Сурьмяный электрод применяют в тех случаях, когда использование водородного и хингидронного электродов невозможно, например в водных растворах цианидов и сульфитов металлов, борной кислоты, малоновой, фумаровой и малеиновой кислот. В то же время сурьмяный электрод нельзя применять в растворах, содержащих соединения висмута, олова и свинца. По сравнению с хингидронным электродом интервал измерений значений pH у сурьмяного электрода шире – до pH = 11. Точность определения значений pH не превышает ±0,1. Для устранения возможных погрешностей измерения pH этим электродом следует чаще проверять его показания по стандартным растворам.

11.3. Измерения водородного показателя

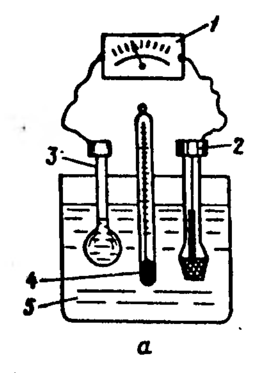
Водородный показатель (символ pH, безразмерная величина) – логарифм термодинамической активности a_H ионов H_3O^+ в водном растворе:

$$pH = -lg[a_H]. \tag{11.5}$$

Для разбавленных водных растворов в пределах значений pH = 1 – 14 допускают, что

$$pH = -lg[H_3O^+], \tag{11.6}$$

где $[H_3O^+]$ – равновесная молярная концентрация ионов H_3O^+.



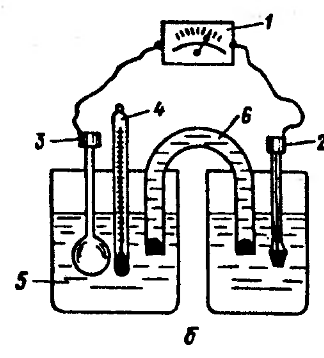


Рис. 283. Схемы измерений значений pH стеклянным электродом в одном сосуде (*а*) и в двух, объединенных солевым мостиком (*б*)

Значение pH определяют путем погружения в исследуемый раствор (рис. 283) одного из приведенных в разд. 11.1 электродов (чаще всего стеклянный) вместе с вспомогательным каломельным или хлорсеребряным электродами (см. ниже). Электроды *2* и *3* соединяют с чувствительным милливольтметром (pH-метром) *1* со сложной электронной системой измерения напряжения между электродами.

Электронные схемы pH-метров непрерывно совершенствуются, а выпускаемые различными фирмами приборы такого типа весьма многочисленны. Описание устройств и приемов работы с ними всегда есть в паспорте прибора. Кроме того, рассмотрению электронных схем и их достоинств посвящены специальные монографии. Поэтому в этой книге устройства pH-метров не описаны. Заметим только, что для измерения напряжения между электродами чаще всего применяют компенсационный метод с милливольтметром *1* в качестве нуль-инструмента.

Шкала большинства pH-метров отградуирована в единицах pH. Прибор снабжен температурным компенсатором, поскольку напряжение измерительной ячейки *5* зависит от температуры, контролируемой термометром *4*. Перед работой стеклянный электрод калибруют по двум стандартным буферным растворам с точным значением pH, выбранным так, чтобы значение pH исследуемого раствора находилось между ними.

В каждый буферный раствор погружают стеклянный и каломельный электроды и соответствующей рукояткой pH-метра приводят положение стрелки прибора к значению pH буферного раствора. Температура буферного раствора не должна отличаться от температуры исследуемого раствора. Стеклянный электрод калибруют строго перед началом работы, так как с течением времени его потенциал изменяется. Перед очередным измерением электроды тщательно промывают чистой водой, осторожно высушивают кусочком фильтровальной бумаги и тотчас же погружают в исследуемый раствор.

Каломельный электрод – наиболее распространенный стандартный электрод сравнения и контактный электрод стеклянно-

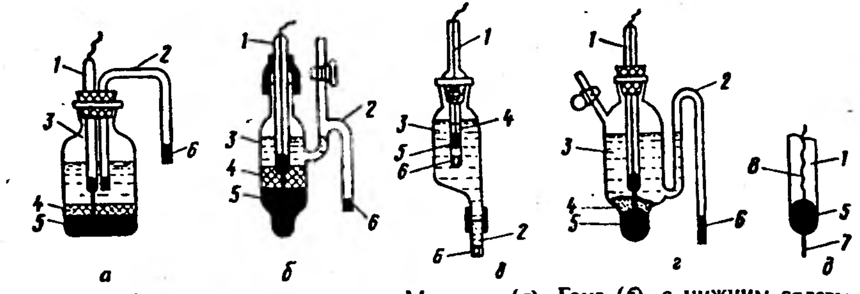


Рис. 284. Каломельные электроды: Мюллера (*а*), Гана (*б*), с нижним солевым мостиком (*в*) и с боковым тубусом (*г*). Конструкция электроконтакта (*д*)

го электрода. Каломельный электрод (полуэлемент) состоит из сосуда *3* (рис. 284), содержащего водный раствор KCl определенной концентрации (0,1; 3,5 моль/л или насыщенный раствор) и слоя ртути *5* толщиной около 5 мм, на поверхности которой находится небольшой слой *4* смеси хлорида диртути Hg_2Cl_2 (каломели) и ртути в виде серо-черной пасты.

Пасту получают растиранием в ступке Hg_2Cl_2 и Hg в растворе KCl. После получения смеси ее промывают тем раствором хлорида калия, которым будут заполнять сосуд *3*. Раствор KCl перед заполнением сосуда некоторое время взбалтывают с пастой, чтобы он был насыщен.

В ртуть *5* вводят трубку *1* (рис. 284,*д*) с впаянной в дно платиновой проволокой, а внутрь ее наливают немного ртути, в которую опускают медную проволоку *8*, соединяющую электрод с pH-метром. Платиновая проволока *7*, выступающая из трубки *1*, должна быть полностью погружена в ртуть *5* на дне сосуда *3*.

Каломельный электрод соединяют с исследуемым раствором либо специальным солевым мостиком *6* (см. рис. 283,*б*), либо солевыми мостиками *2* (рис. 284,*а–г*), являющимися частью сосуда *3*. Конец солевого мостика оканчивается пористой стеклянной пластинкой *6* (рис. 284,*в*). Иногда конец солевого мостика закрывают плотно скрученной трубочкой из фильтровальной бумаги *6* (рис. 284,*а,б,г*), предварительно смоченной водным раствором KCl той же концентрации, которая применена в электроде. Бумажный тампон-трубочка должна быть вдвинута в солевой мостик на 5–6 мм. Вместо фильтровальной бумаги можно применять чистый волокнистый асбест (см. разд. 1.2), хлопчатобумажную вату или волокна фитиля.

Отдельный солевой мостик *6* (см. рис. 283,*б*) – это U-образная стеклянная трубка диаметром 3–5 мм заполненная водным раствором агар-агара и хлоридом калия.

Чтобы приготовить такой раствор 3 г агар-агара кипятят в 100 мл чистой воды, добавив к ней 26,1 г KCl (раствор с концентрацией 3,5 моль/л). Нагревание продолжают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным (отсутствие

мелких пузырьков воздуха). Еще теплый раствор вводят в мостик при помощи пипетки или всасыванием через резиновую трубку. После охлаждения раствор агар-агара превращается в гель, обладающий высокой электропроводностью и достаточно прочно удерживающийся в мостике без каких-либо тампонов.

При хранении концы мостика погружают в насыщенный раствор KCl, поскольку гель у концов трубки высыхает, мостик нужно будет заполнять вновь.

Агар-агар – аморфный продукт, состоящий из полисахаридов, содержащихся в некоторых красных морских водорослях. Он практически не растворим в холодной воде, но легко растворяется в кипящей. Агар-агар для солевых мостиков предложил Михаэлис.

Михаэлис Леонор (1875–1949) – немецкий биохимик и химик-органик.

При отсутствии агар-агара солевой мостик заполняют одним водным раствором KCl (3,5 моль/л). В этом случае концы мостика закрывают фильтровальной бумагой, прочно спрессованной в трубочку. Такой мостик пригоден в течение нескольких недель.

Значения стандарного (по отношению в водородному электроду) потенциала каломельного электрода при 25 °С для 0,1; 3,5 моль/л и насыщенного раствора KCl равны соответственно 0,3356; 0,2501 и 0,2444 В.

Хлорсеребряный электрод, как и каломельный, применяют в качестве контактного в стеклянных электродах и внешнего стандартного электрода сравнения с постоянным значением электродного потенциала. Хлорсеребряный электрод дает хорошо воспроизводимые значения φ^0 и довольно прост в изготовлении.

Хлорсеребряный электрод – это либо проволока из серебра *3* (рис. 285,*а,в*), покрытая слоем *4* хлорида серебра, либо спираль *3* (рис. 285,*б*) из платиновой проволоки, содержащей на поверхности тонкий слой смеси AgCl и Ag.

Такой слой наносят, набивая пастой Ag_2O платиновую спираль диаметром 2 мм и длиной 5–7 мм, впаянную в стеклянную трубку *1* (рис. 285,*б*). Затем трубку помещают в тигельную печь (см. рис. 122), нагретую до 500 °С и выдерживают там 10 мин, пока паста не станет белой (Ag_2O превращается в Ag). После этого электрод как анод подвергают обработке в 1 *М* водном растворе HCl в течение 45 мин при силе тока 10 мА. Катодом служит платиновая проволока. В процессе такой обработки на поверхности серебряного слоя образуется слой хлорида серебра. Аналогичным образом наносят слой и на серебряную проволоку *3* (рис. 285,*а,в*).

Наконечник *8* (рис. 285,*а*) изготовлен из полиэтилена или фторопласта, его надевают на трубку *2* после заполнения агар-агаром. Внизу наконечник имеет два окна *12* для электрического контакта с раствором. Мостик *6* (рис. 285,*б*) надевают на трубку *2* при помощи куска резинового шланга.

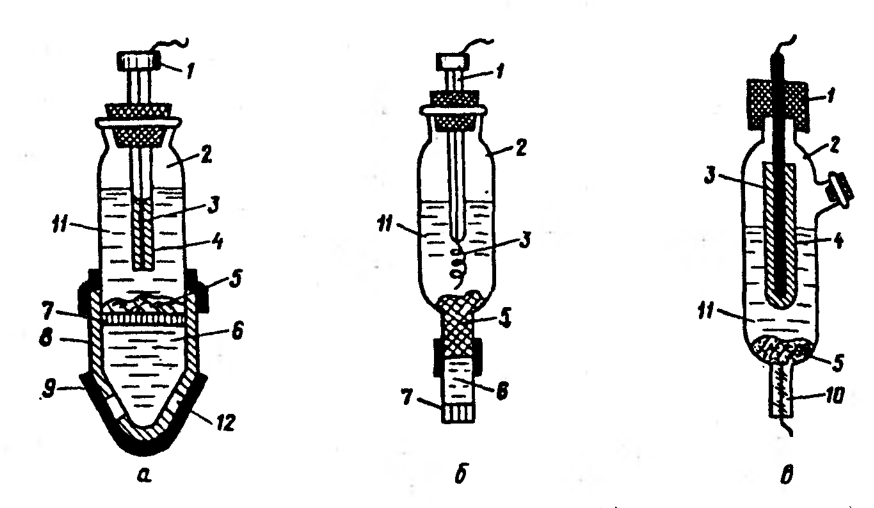


Рис. 285. Хлорсеребряные электроды с коническим (*а*) и цилиндрическим (*б*) наконечниками и с капиллярным концом (*в*):

1 – трубка с проводником; *2* – сосуд; *3* – серебряная проволока; *4* – слой AgCl; *5* – кристаллы KCl; *6* – агар-агаровый мостик, содержащий раствор KCl; *7* – пористая стеклянная пластинка; *8* – наконечник; *9* – резиновый колпачок; *10* – капилляр с асбестовым фитилем; *11* – насыщенный водный раствор KCl; *12* – окна в наконечнике

Значение φ^0 хлорсеребряного электрода зависит от примеси AgBr и изменяется в кислых растворах под влиянием растворенного кислорода. Следует избегать воздействия на электрод прямых солнечных лучей. Хранят электрод в чистой воде.

В качестве жидкой среды в сосуде *2* хлорсеребряных электродов предпочитают применять насыщенный водный раствор *11* хлорида калия. В таком растворе значение φ^0 при 25 °C равно +0,1988 В. В водном растворе HCl с концентрацией 0,1 моль/л значение $\varphi^0 = 0{,}1992$ В.

11.4. Электролиз

Электролиз применяют в лабораториях для синтеза веществ, которые другими способами либо сложнее получить, либо они выделяются менее чистыми. В частности, электролиз используют для получения металлов в виде плотных слоев, порошкообразных продуктов или для синтеза летучих органических соединений и газов.

В качестве источников постоянного тока при электролизе применяют сухие гальванические элементы (см. табл. 42), аккумуляторы, выпрямители переменного тока. Если требуется небольшой постоянный ток, то лучше всего воспользоваться аккумулятором. При отсутствии химических источников тока применяют селеновые выпрямители дающие ток силой от 1 мА до

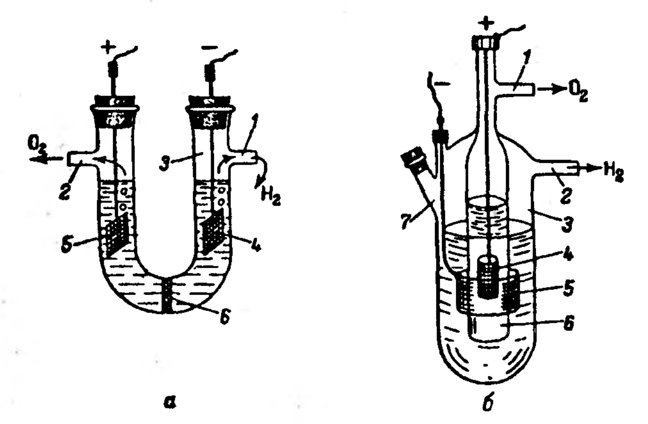


Рис. 286. Электролизеры для получения водорода и кислорода: U-образный (*а*) и цилиндрический (*б*)

нескольких ампер. Хорошими качествами обладают выпрямители с германиевыми и кремниевыми диодами.

Электролизеры для получения газов. Получение газов, в частности водорода и кислорода, осуществляют в электролизерах различной конструкции, примерами которых могут служить электролизеры, представленные на рис. 286. В *U-образном стеклянном электролизере 3* с диафрагмой *6* (рис. 286,*а*) в качестве электролита используют 15%-ю серную кислоту. Электроды *4* и *5* выполнены из платины, а трубки *1* и *2* служат для выхода водорода и кислорода соответственно.

В цилиндрическом полиэтиленовом электролизере 3 (рис. 286,*б*) электролит – 30%-й водный раствор KOH, а сетчатые электроды *4* и *5* – никелевые. Высота сосуда *3* – 50 см, диаметр 12 см, электролитом его заполняют на 2/3 высоты. При силе тока 5 А в таком электролизере ежечасно образуется около 1 л кислорода, удаляемого через трубку *1*, и водорода, выходящего через трубку *2*. Чистую воду в электролизер периодически добавляют через патрубок *7*.

В *U-образном электролизере с угольными электродами,* если использовать в качестве электролита 23%-ю HCl, можно получить Cl_2, почти не содержащий примеси O_2.

Чтобы избежать диффузии газов из одной электродной камеры в другую, применяют пористые диафрагмы *6* (рис. 286,*а*), изготовленные из стекла (см. разд. 1.5), керамики или асбеста (см. разд. 1.2). Иногда функции такой диафрагмы может выполнять тампон из стеклянной ваты или полимерных волокон. Диффузию устраняют и созданием избыточного давления газа в камере *3* (рис. 286,*б*). Интенсивное охлаждение электролизера

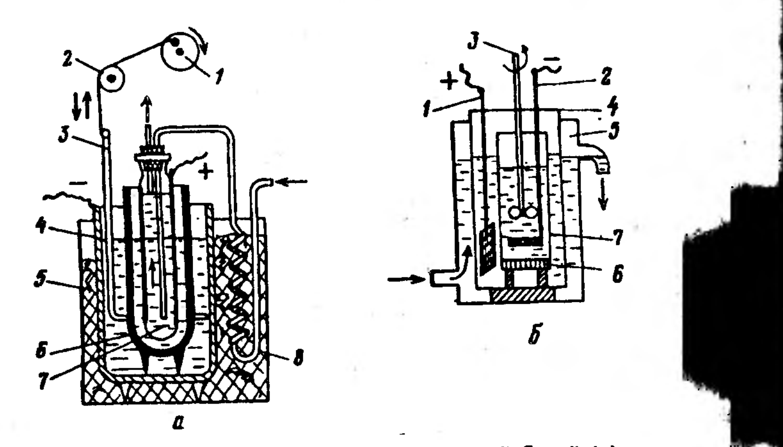


Рис. 287. Диафрагменные электролизеры с охлаждающей баней (*а*) и с водяной рубашкой (*б*):

б: *1*, *2* – платиновые электроды; *3* – мешалка; *4*, *7* – сосуды; *5* – водяная рубашка; *6* – пористая стеклянная пластинка

также задерживает диффузию газов. В этом случае электролизер либо погружают в охлаждающую баню (см. разд. 6.1), либо снабжают водяной рубашкой.

Установки для электрохимического восстановления веществ. Электрохимическое восстановление проводят чаще всего в электролизерах с охлаждающей рубашкой. Так синтез гидроксиламина восстановлением азотной кислоты

$$HNO_3 + 6H^+ + 6e^- = NH_2OH + 2H_2O$$

осуществляют в электролизере, состоящем из охлаждающей бани *5* (рис. 287,*а*), в которой размещен сосуд *4* из свинца, служащий катодом. Внутреннюю поверхность этого сосуда тщательно очищают и затем амальгамируют при помощи раствора $Hg(NO_3)_2$ и ртути. (Без амальгамирования образование NH_2OH не происходит.) Внутри сосуда *4* устанавливают пористый керамический цилиндр *6*, отделяющий анодное пространство. Анодом служит свинцовый сосуд *7*, выполняющий одновременно и функцию холодильника: через него и свинцовый змеевик *8* циркулирует проточная вода. Вокруг керамического цилиндра *6* перемещается поступательно вверх и вниз кольцеобразная мешалка *3*, связанная через шкив *2* с эксцентриком *1*.

Перед электролизом в керамический цилиндр *6* наливают 50%-ю серную кислоту, затем такой же кислотой заполняют свинцовый сосуд *4*, включают мешалку *3*, холодильник *8* и устанавливают силу тока 24 А при напряжении 10–30 В. Из капельной воронки (на рисунке не показана) с капиллярным концом медленно, по каплям, в течение 2 ч в сосуд *4* приливают азот-

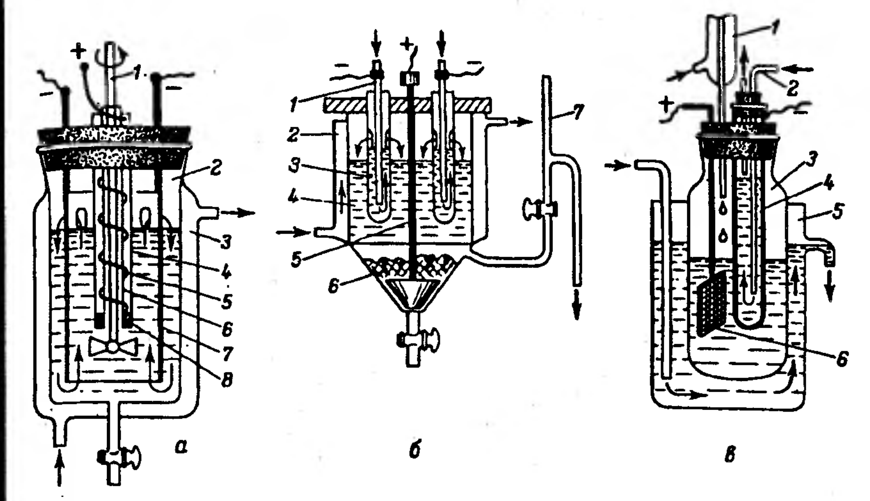


Рис. 288. Диафрагменные электролизеры Томилова (*а*) и Рязанова (*б*). Бездиафрагменный электролизер Кольбе (*в*)

ную кислоту (на каждые 20 г безводной HNO_3 добавляют 10 мл H_2O). Температуру в сосуде *4* поддерживают 5–15 °С.

Электролиз ведут до исчезновения анионов NO_3^- в катодной жидкости (качественная проба). По окнчании электролиза катодную жидкость из сосуда *4* переливают в стакан, разбавляют равным объемом воды и добавляют при охлаждении водный раствор $BaCl_2$ до полного осаждения ионов SO_4^{2-}. Фильтрат выпаривают в вакууме (см. разд. 9.3) досуха. Бесцветный остаток состоит из $(NH_3OH)Cl$ с примесью NH_4Cl.

Если надо получать более чистое вещество, вместо керамического цилиндра-диафрагмы применяют стеклянный сосуд *7* с пористым стеклянным дном *6* (рис. 287,*б*). Устройство такого электролизера понятно из рисунка.

Диафрагменные электролизеры для синтеза органических веществ. К числу таких приборов относится *электролизер Томилова*, рассчитанный на малые и средние нагрузки. Он состоит из стеклянного сосуда *2* с охлаждающей рубашкой *3* (рис. 288,*а*). В пробке сосуда *2* закреплена цилиндрическая диафрагма *4*, закрытая снизу резиновой пробкой *8*. Диафрагма – перфорированная полиэтиленовая трубка, обернутая целлофановой пленкой в 3–4 слоя, шов которой заклеивают полихлорвиниловой смолой. Применять керамические диафрагмы в органическом синтезе нежелательно из-за возможного загрязнения электролита примесями, извлекаемыми из керамики, и адсорбции на диафрагме органических веществ, влияющих на ход синтеза.

Частота вращения мешалки *1* должна быть не менее 500 об/мин. Анодом служит платиновая проволока *5*, навитая на стеклянную трубку *6*, в которой вращается ось мешалки. Катод *7* из платины или тонкого листового титана имеет форму цилиндра с четырьмя-пятью отверстиями около верхней кромки для циркуляции электролита под действием мешалки. Зазор между катодом и диафрагмой должен быть не менее 5 мм.

Оригинальным диафрагменным электролизером для получения $H[AuCl_4]$, $H_2[PdCl_4]$ и $H_2[PtCl_6]$ из порошков золота, палладия и платины в среде хлороводородной кислоты является *электролизер Рязанова*, схема которого приведена на рис. 288,*б*. Прибор состоит из стеклянного сосуда *4* с коническим дном, нагревательной рубашки *2*, графитового анода *5*, оканчивающегося конусом, закрывающим выпускное отверстие. На верхней площадке конуса размещают порошкообразный металл *6*.

Катоды – трубки из графита *1* – помещают в диафрагмы пробирочного типа *3* с отверстиями, расположенными чуть выше уровня электролита в анодной камере *4*. При объеме электролита 1,5 л в камере *4* объемы катодных камер не должны превышать 0,12 л. По катодным трубкам в катодное пространство поступает в процессе электролиза хлороводородная кислота со скоростью около 10 мл/мин. Из анодной камеры избыток электролита удаляют при помощи сифона *7*. Проточная диафрагма и более высокий уровень электролита в катодных камерах затрудняют миграцию ионов металлов к катоду и их восстановление.

Электролиз осуществляют в нагретой до 50–60 °С 6*М* хлороводородной кислоте при плотности тока на аноде 80–100 А/дм^2. В таких условиях можно получить растворы указанных выше соединений с концентрацией 200–400 г/л.

Рязанов Анатолий Иванович (р. 1927) – русский электрохимик-технолог, конструктор ряда электролизеров.

Бездиафрагменные электролизеры. Для синтеза легколетучих веществ часто применяют бездиафрагменные электролизеры. Примером таких приборов служит *электролизер Кольбе* (рис. 288,*в*). Устройство его довольно простое. В ванну *5* с проточной охлаждающей водой помещают сосуд *3* для синтеза вещества. Сосуд закрывают пробкой, в которой укрепляют анод *6* из платиновой сетки, обратный холодильник *1* (см. разд. 2.7) и узкую платиновую пробирку *4* с проточной водой. Пробирка служит катодом.

Кольбе Адольф Вильгельм Герман (1818–1884) – немецкий химик-органик, выдающийся экспериментатор.

Электролизеры с ртутным катодом применяют для получения гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов и некоторых других соединений.

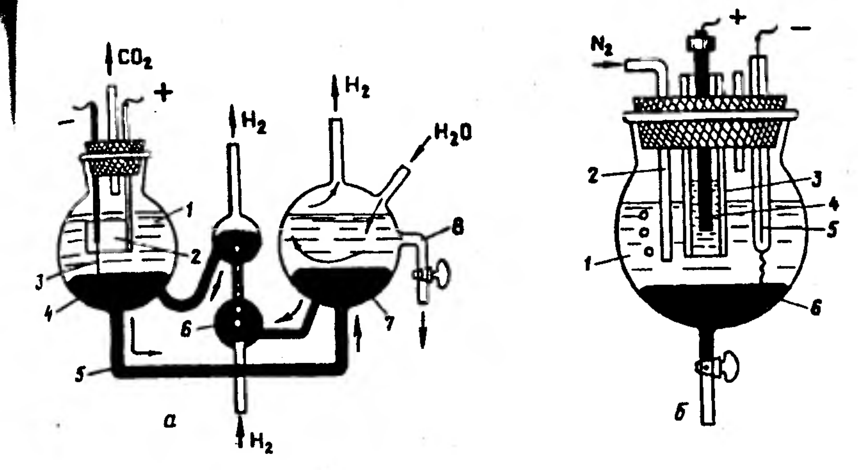


Рис. 289. Электролизеры с ртутным катодом: бездиафрагменный с эрлифтом (*а*) и диафрагменный (*б*):

б: *1* – сосуд; *2* – трубка; *3* – керамический пористый цилиндр (диафрагма); *4* – графитовый анод; *5* – контактный электрод; *6* – ртутный катод

В электролизере *1* (рис. 289,*а*) на ртутном катоде *4* при электрохимическом разложении, например, карбоната рубидия образуется амальгама рубидия, которая вместе с ртутью по трубке *5* перетекает в сосуд *7*, где разлагается на гидроксид рубидия и ртуть с выделением водорода. Раствор гидроксида рубидия удаляют через трубку *8*, а ртуть перекачивается эрлифтом *6* (см. разд. 8.2) в электролизер *1*. Напряжение на платиновых электродах *2* и *3* поддерживается около 5–6 В при плотности тока 30–40 А/дм^2.

Более простым электролизером с ртутным катодом является сосуд *1* с цилиндрической керамической диафрагмой *3* (рис. 289,*б*). Электролиз проводят в инертной атмосфере при непрерывной подаче азота в электролит через трубку *2*. В таком электролизере был получен гидроксид ванадия $V(OH)_3$.

Электросинтез ряда веществ проводят в *электролизере Томилова – Фиошина* (рис. 290,*а*). Корпус *5* электролизера стеклянный. На дно этого сосуда наливают ртуть *6*. Подвод тока к ртутному катоду осуществляют проводником *4*, представляющим собой стеклянную трубку с впаянной платиновой проволокой толщиной 0,5 мм, обеспечивающей прохождение тока силой 10 А. Во фторопластовую крышку корпуса вмонтирован полиэтиленовый цилиндр *10*, дном которого служит диафрагма *7*, укрепленная с небольшим (3 – 4°) наклоном для удаления пузырьков водорода, которые могут задерживаться в ней и уменьшать ее рабочую поверхность. Удалению пузырьков водорода спо-

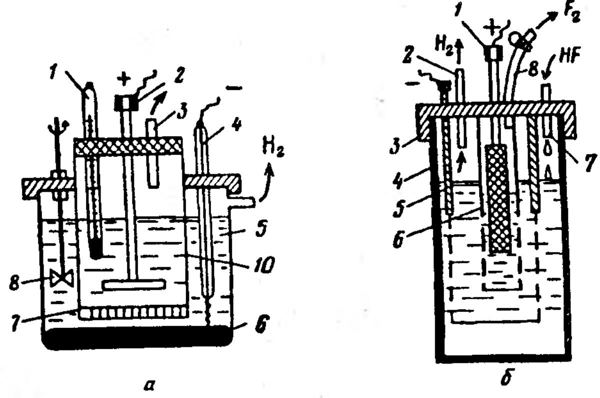


Рис. 290. Электролизер Томилова – Фиошина (*а*) и электролизер для получения фтора (*б*)

собствует также работа мешалки *8*. Требуемая температура электролита, контролируемая термометром *1*, достигается погружением электролизера в жидкостную баню (см. разд. 6.1). Анодом *2* может служить платина или графит. Трубка *3* необходима для удаления газов.

Электролиз расплавов в лаборатории применяют в основном для получения щелочных и щелочноземельных металлов, бериллия, магния, лантаноидов, а также фтора. Осуществляют этот процесс в тиглях из огнеупорных материалов (см. разд. 1.2). Тигли чаще всего обогревают снаружи. Анодом служит графитовый стержень или сам графитовый тигель. Катодом является пластинка или сетка из нержавеющей стали, никеля или хрома. В качестве электролита применяют главным образом расплавы термически устойчивых и относительно малолетучих галогенидов металлов, особенно расплавы фторидов.

Следует заметить, что электролиз расплавов в малом масштабе протекает менее эффективно, чем в большом. Кроме того, металл, полученный электролизом расплавов, загрязнен продуктами коррозии тигля и электродов. В ряде случаев прибегают к охлаждению стенок электролизера для создания на внутренней его поверхности слоя твердой соли ("гарнисажной рубашки"), защищающей расплав от продуктов коррозии стенок электролизера, но от примеси исходного соединения металла освободиться трудно. Все это приводит к тому, что электролиз расплавов часто стараются заменить на электролиз растворов и чисто химические методы восстановления металлов.

Электролизом расплава дигидротрифторида калия KH_2F_3 получают свободный фтор. Электролит состоит из 1 моль KF и 2 моль HF, к которым добавляют 1,0 – 2,0% фторида лития.

Электролизер представляет собой сосуд *4* (рис. 290,*б*), изготовленный из нержавеющей стали, монельметалла или меди, имеющий крышку *3* из фторопласта, плотно прижатую к фланцам сосуда струбцинами (на рисунке они не показаны). Перед электролизом сосуд *4* нагревают на электрической плитке для расплавления смеси безводных фторидов калия, водорода и лития. Во время электролиза дополнительный подогрев обычно не нужен. Анодом *1* служит цилиндрический массивный никелевый стержень, окруженный диафрагмой *6* – проволочной сеткой из монельметалла с размером отверстий около 2 мм. Катодом *5* является перфорированная листовая нержавеющая сталь. Применения угольных анодов следует избегать, так как они приводят к загрязнению фтора фторидами углерода, содержание которых может достигать 10%.

Поскольку расплав в течение электролиза разбрызгивается и выползает по стенкам к крышке, отводящие трубки *2* (для H_2) и *8* (для F_2) делают достаточно широкими, с диаметром не менее 6 мм. Электролит должен быть полностью изолирован от попадания влаги, а прикапываемый к нему через трубку *7* жидкий фтороводород – свободен от примеси воды.

Электролиз ведут при силе тока 6–8 А, плотности тока 10–20 А/дм^2 и напряжении 8–13 В. При таком режиме электролиза образуется до 40 мл/мин фтора, содержащего 5–15% HF. Примесь HF удаляют, пропуская фтор сначала через ловушку (см. разд. 10.9), охлаждаемую до –80 °С, а затем через колонку с сухим порошкообразным NaF, с которым HF взаимодействует с образованием $NaHF_2$. Давление раложения $NaHF_2$ при 25 °С составляет всего 0,01 торр, или 1,3 Па.

Полученный фтор предпочитают не хранить, а сразу же использовать в синтезе.

11.5. Электрический разряд в газах

Химические реакции в газах и смеси их с твердыми и жидкими веществами могут вызвать искровые, тлеющие и дуговые электрические разряды. Каждый вид разряда зависит от давления газа, плотности тока и напряжения на электродах. Для проведения химических реакций применяют в основном тихий и тлеющий разряды.

Тихий разряд осуществляют, как правило, при давлении газа 50 - 760 торр в разрядных трубках, схемы которых приведены на рис. 291. Электроды трубок питаются переменным током частотой 50 Гц с напряжением между электродами 8–15 кВ при низкой силе тока.

Трубка Бертло (рис. 291,*а*) – это вертикальный цилиндрический сосуд *2*, помещенный в охлаждающую смесь *1*. Внутри сосу-

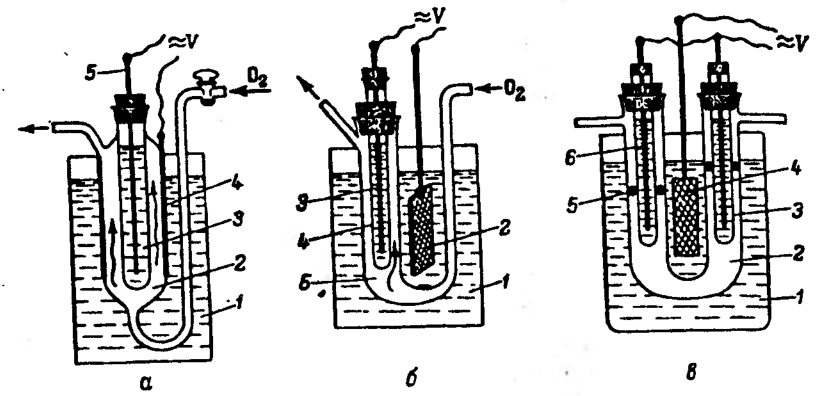


Рис. 291. Приборы для синтеза веществ в зоне тихого электрического разряда: Бертло (*а*), Либермана (*б*) и двухтрубный (*в*)

да расположена коаксиально узкая пробирка *3*, наполненная разбавленным водным раствором серной кислоты, в котором находится бронзовый или свинцовый электрод *5*, присоединенный к высоковольтному трансформатору. Трубка *2* покрыта снаружи алюминиевой или оловянной фольгой *4*. Зазор между стенками трубок *2* и *3* составляет 3–4 мм и служит реакционным пространством. Через этот зазор протекает газ или смесь газов, участвующих в химической реакции.

Бертло Марселен (1827–1907) – французский химик, признанный мастер органического синтеза.

Другой тип разрядной трубки, так называемый *озонатор Либермана* (рис. 291,*б*), представляет собой простую U-образную трубку *5*, в одно колено которой вставлена пробирка *4* с электродом *3*, погруженным в разбавленный водный раствор серной кислоты. Через U-образную трубку пропускают кислород. Проходя зазор между трубками, он подвергается воздействию тихого электрического разряда и частично превращается в озон. Платиновые электроды *2* и *3* соединены с высоковольтным трансформатором. Трубку *5* охлаждают в ванне *1*.

Либерман Карл Теодор (1842–1914) – немецкий химик-органик.

Более эффективным химическим реактором, в частности озонатором, является *двухтрубный разрядный сосуд* (рис. 291,*в*), изготовленный из тонкостенного однородного стекла. Ванна *1* заполнена разбавленным водным раствором серной кислоты или сульфата меди. Пробирки *3* диаметром 20 – 40 мм являются коаксиальными по отношению к трубке *2*. Три маленьких стеклянных шарика *5*, напаянные на пробирку, удерживают ее строго по оси в трубке *2*. Зазор между трубками *2* и *3* составляет

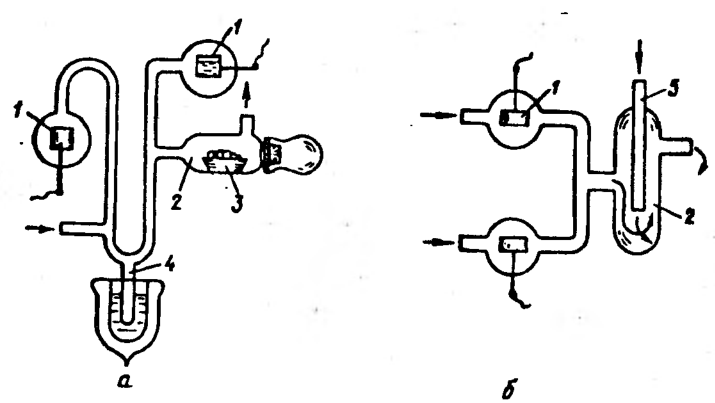


Рис. 292. Приборы для синтеза веществ в тлеющем разряде: U-образный (*а*) и типа "камертон" (*б*):

1 – алюминиевые электроды; *2* – реакционная камера; *3* – лодочка с веществом; *4* – охлаждаемый отросток; *5* – трубка для подачи реагента

1,5 – 3,0 мм. Электродом *6* служит стальная спица, а средний графитовый электрод *4* заземлен. Напряжение между электродами 10 – 13 кВ.

Кислород подают в озонатор из баллона, высушивая предварительно в поглотительных склянках (см. разд. 2.2) с концентрированной серной кислотой или P_4O_{10}. Скорость потока кислорода не должна превышать 2 – 4 л/ч. В этом случае содержание озона в кислороде является оптимальным и достигает 10 – 15%. Для сохранения достаточно высокого содержания озона в кислороде на выходе из озонатора необходимо его охлаждение ниже 0 °С.

Тлеющий разряд – форма газового электрического разряда при небольшом давлении газа 0,01 – 1,0 торр (или 1,3 – 130 Па). Признаком появления тлеющего разряда является свечение вблизи поверхности катода ("тлеющая кайма"). Напряжение на электродах с тлеющим разрядом должно быть 10 – 15 кВ при силе тока 100 – 400 мА. Вследствие низкого давления в разрядной трубке газ должен быстро проходить через реакционное пространство, что достигается применением диффузионных или ротационных насосов высокой производительности (см. разд. 10.8).

Конструкции разрядных трубок с тлеющим разрядом для синтеза веществ приведены на рис. 292. В U-образной трубке с лодочкой *3* (рис. 292,*а*) входящий газ проходит мимо охлаждаемого отростка *4* и попадает в реакционную камеру *2*, в которой он вступает во взаимодействие с веществом, находящимся в кварцевой лодочке *3*. Конструкция прибора типа "камертон" (рис. 292,*б*) понятна из рисунка.

В качестве материала электродов *1* применяют почти исключительно алюминий, тантал или хром, которые обладают незначительной склонностью к распылению. Электроды – цилиндрические с толщиной гладкой стенки 0,5 – 1,0 мм. Длина траектории разряда 1,0 – 2,5 м при диаметре трубки около 20 мм. Часть разрядного пути при проведении некоторых синтезов охлаждают до температуры кипения жидкого азота.

11.6. Электродиализ

Электродиализ – метод разделения соединений под действием разности электродных потенциалов, создаваемой в растворе по обе стороны разделяющей его мембраны. Если мембрана неселективная, т. е. проницаемая для любых ионов, то удается удалить ионные примеси из растворов неэлектролитов, коллоидов, высокомолекулярных соединений, суспензий, малорастворимых веществ, а также из электролитов, образованных крупными ионами.

Если мембрана селективная, т. е. проницаемая только для анионов или только для катионов, то удается проводить обессоливание растворов электролитов или фракционирование ионов в результате изменения чисел переноса ионов в порах мембран.

В качестве приборов для проведения электродиализа применяют электролизеры, разделенные мембранами на камеры.

Для удаления примесей электролитов из неэлектролитов применяют двухкамерный электродиализатор (рис. 293,*а*), в котором катодная *3* и анодная *2* камеры разделены двойной (анионитовой *4* и катионитовой *5*) мембраной. Сам прибор изготовлен из обычного или органического стекла (см. разд. 1.3), а электроды *1* – из платины (посеребренной жести или особо чистого графита). Камеры делают возможно более узкими. Плотность тока в течение электродиализа поддерживают на уровне 10 – 15 мА/см^2 при напряжении 1,0 – 1,5 кВ и силе тока 5 – 10 мА. При необходимости в камеры помещают пальчиковые холодильники с проточной водой (см. разд. 8.4). Очищаемый раствор пропускают через анодную камеру снизу вверх, а катодная камера промывается чистой водой сверху вниз. Скорости потоков жидкостей регулируют кранами и подбирают экспериментально.

Для более тонкой очистки применяют трехкамерные электродиализаторы с узкими и высокими камерами для увеличения поверхности мембран *4* и *5* (рис. 293,*б*). Очищаемое вещество в растворенном виде, в виде суспензии или коллоидного раствора помещают в среднюю камеру с мешалкой *6*. В процессе электродиализа ионы примесей переносятся из средней в боковые

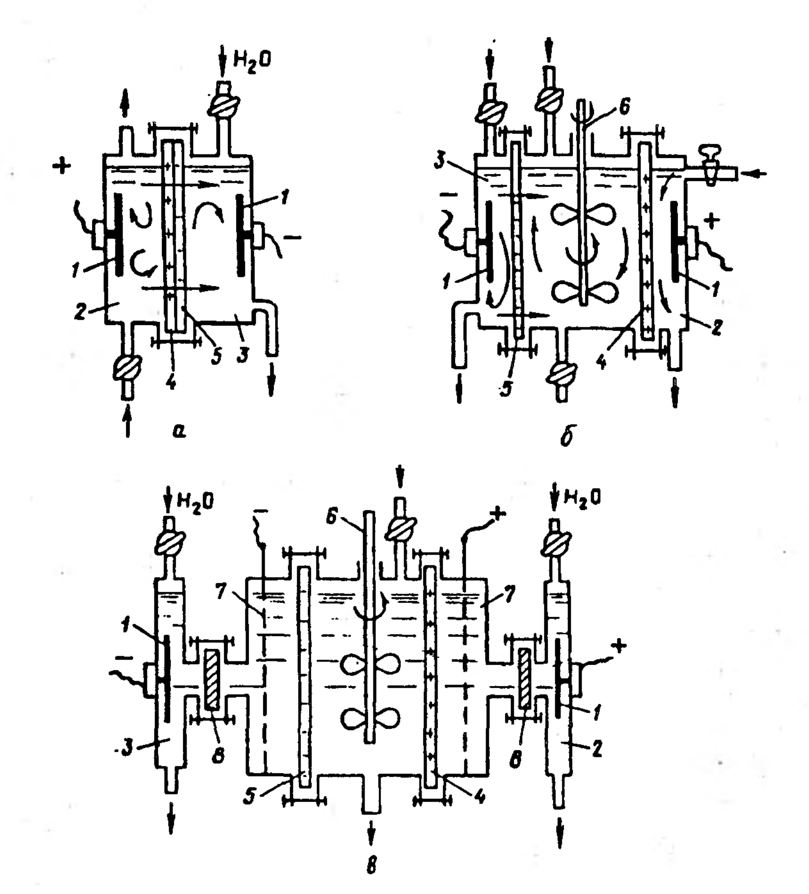


Рис. 293. Электродиализаторы: двухкамерный (*а*), трехкамерный (*б*) и пятикамерный (*в*)

камеры *2* и *3*, которые периодически или непрерывно промываются чистой водой. При отделении электролитов от неэлектролитов применяют мембраны с размером пор (2 – 8) · 10^{-3} мкм, проницаемые для любых ионов. Электроды *1* – платиновые или графитовые.

Для концентрирования удаляемых примесей и сокращения расхода чистой воды используют пятикамерные электродиализаторы (рис. 293,*в*) с сетчатыми электродами *7*. Дополнительные боковые камеры *2* и *3* с электродами *1* у этих приборов являются своеобразными ловушками ионов примесей, в результате чего исключается обратная диффузия ионов. В таких приборах водой промывают только дополнительные камеры *2* и *3*.

Дополнительные камеры *2* и *3* отделены от боковых крупнопористыми [размер пор (2 – 8) · 10^{-3} мкм] мембранами *8*, про-

ницаемыми для любых ионов (см. разд. 1.5). Боковые же камеры отделены от средней с мешалкой *6* анионообменной *4* и катионообменной *5* мембранами, пропускающими соответственно только анионы или катионы.

Камеры у всех электродиализаторов соединены друг с другом при помощи фланцев, имеющих резиновые прокладки и стягиваемых болтами.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Руководство по неорганическому синтезу/Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985 – 1986, т. 1 – 6.

Стёпин Б.Д. Электрохимические методы получения особо чистых неорганических веществ//ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1968. Т. 13. С. 529.

Бейтс Р. Определение pH (теория и практика). Л.: Химия, 1968.

Фиошин М.Я., Смирнов М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. Л.: Химия, 1981.

Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.

Алексеев Н.Г., Прохоров В.А., Чмутов К.В. Современные электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. 2-е изд. М.: Химия, 1971.

Стёпин Б.Д., Горштейн И.Г., Блюм Г.З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969, с. 370.

Стёпин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.

Стёпин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990.

Глава 12

РАБОТА ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Небольшое повышенное давление (до 10 – 30 торр или 1,3 – 4,0 кПа), позволяющее использовать обычную химическую посуду, довольно часто применяют в лаборатории для увеличения эффективности тех или иных процессов и процедур. Так, фильтрование суспензий с сильно летучей жидкостью под давлением пара протекает более эффективно, чем фильтрование с отсасыванием. Без применения повышенного давления диализ и обратный осмос тоже мало производительные процессы. Повышенное давление используют для перекачки жидкостей и суспензий во избежание подсоса из окружающей среды газообразных прмесей. При синтезе веществ с участием газов повышение давления применяют для поддержания высокой концентрации их в реакционной смеси.

Для работы с более высокими давлениями, превышающими 1 атм (~0,1 МПа), необходимыми, в частности, для синтеза ряда веществ, нужно применять специальную технику. Ограниченный объем книги не позволяет, к сожалению, проанализировать все технические аспекты использования высоких давлений. Здесь будут рассмотрены только самые элементарные приборы.

12.1. Запаянные ампулы

Повышенное давление может быть создано парами вещества или выделяющимися при синтезе газами, когда рабочий объем не изменяется. В этих случаях для получения небольших количеств веществ применяют запаянные кварцевые или стеклянные ампулы (см. разд. 2.6).

При давлениях ниже 10 атм (1 МПа) употребляют ампулы с толщиной стенки не менее 1 – 2 мм и диаметром до 10 мм. Устойчивость стеклянных ампул к внешнему давлению значительно выше, чем к внутреннему. Например, запаянная ампула диаметром 11 мм и со стенками толщиной 1 мм разрушается при внутреннем давлении 104 атм, но выдерживает внешнее давление до 460 атм. В работах с жидким аммиаком при 100 °С (давление 60 атм, или 6 МПа) устойчивы ампулы с внутренним диаметром 10 – 20 мм и толщиной стенки 1,2 – 2,0 мм.

Наиболее прочным к внутреннему давлению при 20 °С считают стекло марки "пирекс" (см. разд. 1.1). Ампулы из этого стекла с наружным диаметром 10 – 25 мм и толщиной стенки 1 – 3 мм выдерживают в среднем давление до 650 атм (65 МПа).

Чем меньше внутренний диаметр ампул и больше толщина их стенок, тем выше предел прочности на сжатие. Конечно, приведенные выше цифры являются предельными. В практических работах предпочитают применять давления в десятки раз меньше. Стенки стеклянных ампул часто имеют незначительные царапины или включения мельчайших пузырьков воздуха, поверхностные загрязнения и неравномерную толщину. Даже при сравнительно небольших нагрузках такие ампулы лопаются. Поэтому для работ с высокими давлениями ампулы следует тщательно отбирать.

После заполнения ампулы смесью реагентов (см. разд. 2.6), ее запаивают (см. рис. 55).

Запаянную ампулу *3* помещают в стальной защитный кожух *1* (рис. 294,*а*,*б*) с навинчивающейся крышкой, снабженной асбестовой прокладкой *5*. Чтобы ампула не перемещалась в кожухе, ее обертывают листовым асбестом *2*. Стальной кожух нагревают вместе с ампулой в вертикальном или слегка наклонном положении в жидкостной бане (см. разд. 6.1) или непосредственно пламенем газовой горелки.

Если два вещества для их взаимодействия нужно смешать лишь после запаивания ампулы, то перед вытягиванием капилляра в ампулу с одним реагентом вставляют небольшую пробир-

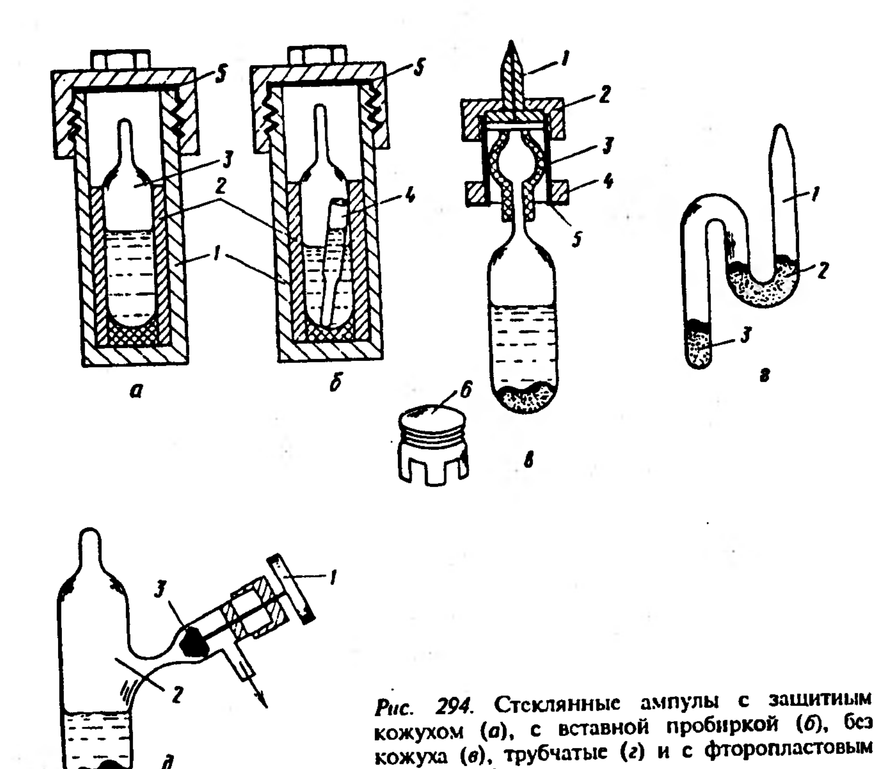


Рис. 294. Стеклянные ампулы с защитиым кожухом (*а*), с вставной пробиркой (*б*), без кожуха (*в*), трубчатые (*г*) и с фторопластовым вентилем (*д*)

ку *4* (рис. 294,*б*) с длинной ножкой, запаянной на конце. В эту пробирку помещают второй реагент. После вытягивания капилляра и его запаивания ампулу встряхивают так, чтобы ножка пробирки сломалась. Содержимое ампулы взбалтывают и тотчас же помещают в защитный кожух и завинчивают его крышкой *5*. Во время нагревания кожуха манипулировать с ампулой категорически воспрещается.

Ампулу вскрывают только после полного охлаждения кожуха с его содержимым, при этом ампулу не вынимают из кожуха, а, отвинтив крышку, выдвигают запаянный конец капилляра. Если есть уверенность в том, что давление внутри ампулы не превышает 0,1 МПа, конец ампулы надрезают и отламывают обычным способом (см. разд. 1.1). Когда такой уверенности нет, капилляр помещают в пламя стеклодувной горелки (см. рис. 1) – сначала в светящуюся часть, а затем в острый язычок пламени. Капилляр размягчится в одном месте и, если в ампуле высокое давление, то газ вырвется, сделав отверстие в размягченном стекле. Теперь, когда точно известно, что в ампуле не осталось газа под давлением, можно надрезать ее конец и отломить его.

Если вещество в ампуле легко воспламеняется, а газ – горючий, применять газовую горелку, естественно, не следует. Кожух с такой ампулой погружают в жидкий азот и через некоторое время выдвигают конец ампулы, надрезают его и осторожно отламывают. Все эти операции проводят за защитным экраном или в защитном боксе при помощи манипуляторов.

Для работ, проводимых под давлением 1 – 10 МПа, в кожух *1* вместо асбеста *2* наливают жидкость, которая при нагревании имеет давление пара того же порядка, что и ожидаемое давление газа внутри ампулы. Такие сосуды получили название *трубок Ульмана*.

Ульман Фриц (1875–1939) – швейцарский химик-органик.

Как правило, для заполнения трубок Ульмана применяют диэтиловый эфир $(C_2H_5)_2O$. Давление, возникающее при нагревании жидкости в кожухе, противодействует давлению в ампуле, вследствие чего стекло испытывает лишь незначительную разность давлений.

Ампулы не обязательно запаивать и помещать в защитный кожух. Можно применять и открытые толстостенные стеклянные ампулы, имеющие запорные устройства (рис. 294,*в*). На открытый конец такой ампулы, имеющий небольшой шарик, надевают кусок резинового шланга *3*, а на шланг плотно насаживают металлический цилиндр *5* (*6*) из мягкого металла (алюминий, медь) с прорезями. Верхний конец ампулы закрывают прокладкой (полиэтилен, фторопласт), на которой закрепляют при помощи гайки *2* запаянный капилляр *1*. Нижний конец цилиндра *5* (*6*) затягивают гайкой *4*, прижимающей прорези к основанию шарика и резиновому шлангу.

Ампулой может служить и толстостенная изогнутая и запаянная кварцевая трубка *1* (рис. 294,*г*). Ее применяют, в частности, для синтеза небольших количеств PrO_2. В конец трубки *3* помещают оксид празеодима состава Pr_6O_{11}, а в нижнее колено *2* – $KClO_3$. Количество триоксохлората калия подбирают так, чтобы выделяющийся при его термическом разложении кислород (колено *2* нагревают до 300 °С) создавал в трубке давление порядка 50 атм (5 МПа).

Для реакций с периодическим выпуском избыточного газа или, наоборот, впуском газа под повышенным давлением применяют ампулу *2* (рис. 294,*д*) с фторопластовым вентилем *1*, выдерживающим давление до 10 атм (1 МПа). Вентиль имеет на конце штока фторопластовый конус *3*, закрывающий сужение в боковом отростке. Способ крепления к стеклу верхней части вентиля – резьбовой, но может быть и таким, как у ампулы на рис. 294,*в*. Место капилляра в этом случае будет занимать шток вентиля *1* (рис. 294,*д*).

12.2. Автоклавы

Автоклав (авто... + лат. clavis – ключ) – герметично закрываемый сосуд для синтеза и нагревания веществ под повышенным давлением.

Стеклянные автоклавы без защитного стального кожуха делают толстостенными, рассчитанными на давление, не превышающее 15 атм (1,5 МПа), что соответствует давлению пара воды при 170 °С в закрытом сосуде. Такие автоклавы удобны для наблюдения за ходом реакции. Их конструкции не отличаются большим разнообразием. Все они имеют фланцевое болтовое *2* (рис. 295,*а,б,г*) крепление крышки к корпусу, причем фланцы опираются на выступающие кромки у срезов соединяемых частей.

Для герметизации применяют кольцевые прокладки *1* (рис. 295,*а,г*) из фторопласта или пришлифовывают крышки к корпусу, а для амортизации фланцевых соединений употребляют резиновый жгут *1* (рис. 295,*б*).

Стеклянный автоклав *4* может быть снабжен магнитной мешалкой *5* (рис. 295,*в*), игольчатым вентилем *1* в крышке *2*, имеющей прокладку *3*.

Стальные автоклавы имеют по сравнению со стеклянными более разнообразные конструкции. Их применяют для работ под давлением, превышающим 15 атм (1,5 МПа) и достигающим 200 – 300 атм (20 – 30 МПа) при температурах до 400 °С. Они имеют, как правило, цилиндрическую форму с выпуклым или плоским дном, а их крышки могут быть снабжены игольчатым вентилем *1* (рис. 296,*а*), герметичным отверстием для вала якорной мшалки *3* (рис. 296,*в*), патроном *3* (рис. 296,*г*) для термометра или термопары и штуцером *4* для манометра.

Толщина стенок стального автоклава зависит от используемого давления и марки стали. При работе с агрессивными веществами применяют автоклавы из нержавеющей стали. Если таких автоклавов нет, то в обычный стальной автоклав вставляют патрон из фторопласта-4, плотно прилегающий к стенкам, но в этом случае температуру реакции нельзя доводить до 200 °С из-за химической деструкции полимера.

К автоклавам комбинированного типа относят устройства, имеющие стеклянный корпус *5* (рис. 296,*а*) и приваренную коваровую крышку *2*, являющуюся одновременно и крышкой защитного стального кожуха *4*. Напомним, что ковар – сплав на основе железа, содержащий около 29% Ni и 17,5% Co. Он обладает близким к стеклу температурным коэффициентом линейного расширения, благодаря чему образует плотные спаи со стеклом.

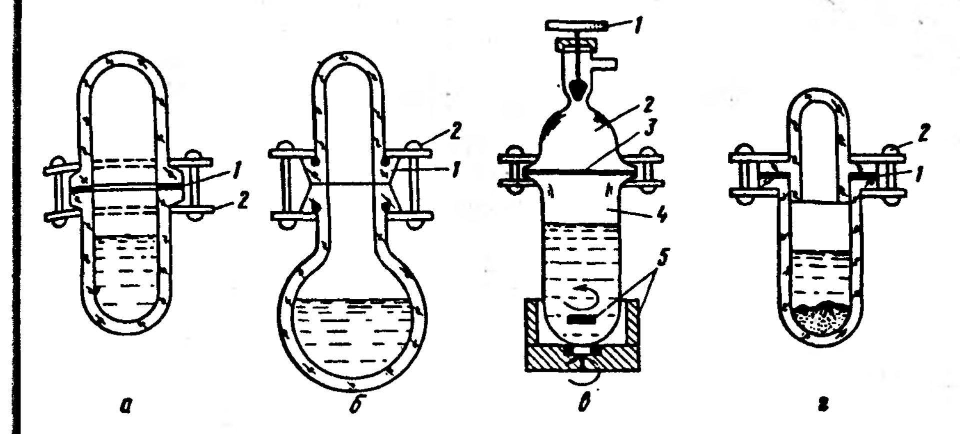


Рис. 295. Стеклянные автоклавы

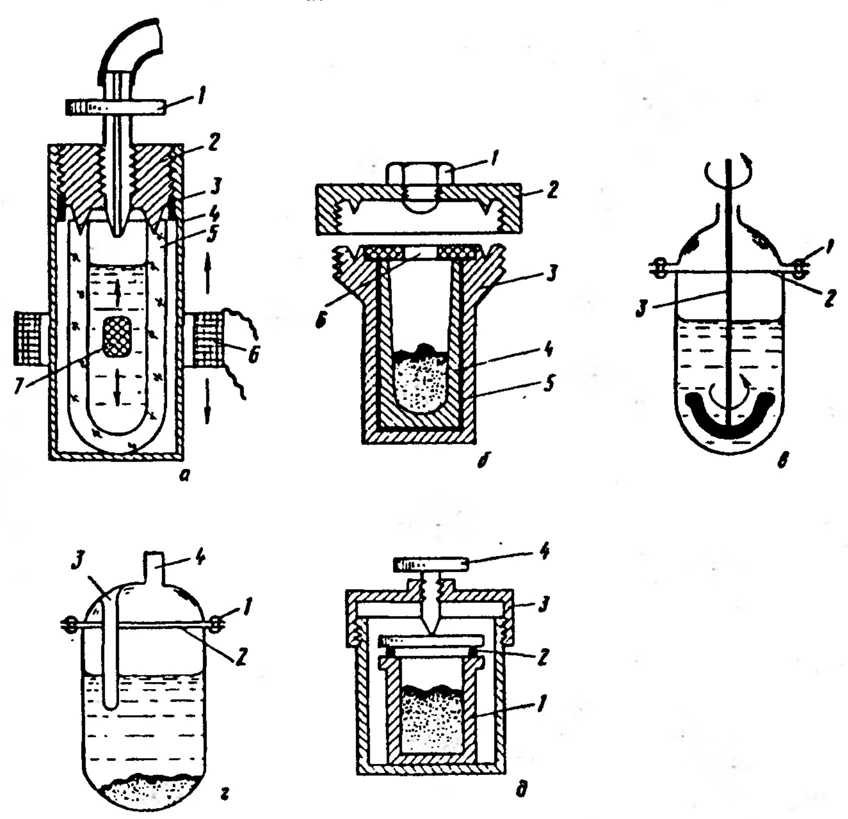


Рис. 296. Автоклавы стеклянно-стальной (*а*) и стальные (*б – д*)

Коваровая крышка *2* ввинчивается в стальной кожух *4*, сделанный из немагнитной стали, вместе со стеклянным корпусом *5*. Игольчатый вентиль *1* служит для наполнения и опорожнения стеклянного корпуса. Верхняя часть вентиля оканчивается трубкой для резинового шланга. Мешалка *7* представляет собой оплавленный стеклом магнит, который передвигается вверх и вниз кольцевым соленоидом *6*, надеваемым поверх кожуха. При изготовлении узла соединения стеклянного корпуса с коваром вначале отжигают ковар в атмосфере водорода, а спай готовят так, чтобы стекло охватывало металл с обеих сторон. Двухсторонний спай выдерживает давление до 120 атм (2 МПа).

Для термической и химической защиты внутренней поверхности стальных автоклавов применяют керамические вставки. Например, для получения урана в лабораторных масштабах из UF_4 восстановлением Са или Li применяют вставку *4* из спеченного MgO (рис. 296,*б*). Она плотно входит в медный цилиндр *5*, обеспечивающий герметизацию. Все случайно образовавшиеся зазоры между стенками вставки и медного цилиндра засыпают порошком оксида магния, вставляют пластинку *6* из спеченного MgO, после чего плотно завинчивают крышку *2* корпуса *3*, предварительно введя во вставку реакционную смесь. Затем автоклав помещают в вакуумный сосуд, оставив пробку *1* открытой. Удалив воздух, в автоклав впускают аргон и закрывают пробку *1*. Затем автоклав нагревают до 700 °С в течение 4 мин. Реакция протекает самопроизвольно и заканчивается буквально через несколько секунд с выходом урана 99%.

Небольшие автоклавы (рис. 296,*д*) состоят из двух цилиндрических сосудов, вставленных один в другой. Крышка внутреннего сосуда *1* – собственно автоклава – устанавливается на кольцевой прокладке *2*, входящей в углубления крышки и корпуса. Прижимается крышка к корпусу центральным болтом *4* крышки *3* внешнего сосуда.

Кроме указанных выше способов нагревания автоклавов, существуют еще и специальные приемы повышения температуры в реакционном объеме, например, при помощи угольных электродов. Угольные электроды *3* (рис. 297,*а*), между которыми зажата графитовая труба *4*, присоединяют к мощному трансформатору, позволяющему создавать на электродах напряжение 12 В при силе тока, протекающего по трубе *4*, 600 – 900 А. Внутри трубы помещают тигель *5* с реакционной смесью. Угольные электроды электроизолируют от крышки *2* манометра *1* и основания автоклава. Давление в таком автоклаве можно поддерживать от 60 до 150 атм (6 – 15 МПа).

Стальной корпус имеет диаметр 42 мм, а графитовая трубка – 24 мм (по внутреннему сечению). Автоклав охлаждают снаружи во время работы в бане с проточной водой.

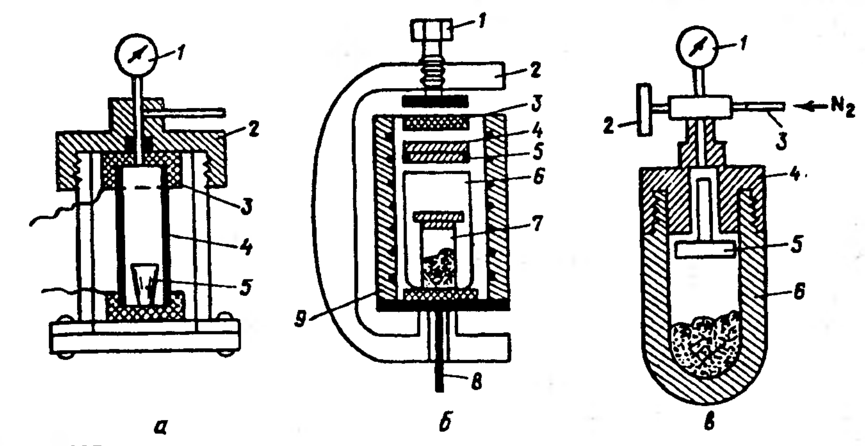


Рис. 297. Стальные автоклавы с графитовым нагревателем (*а*), с трубчатым электронагревателем (*б*) и внутренним поршнем (*в*)

При использовании трубчатой электропечи *9* (рис. 297,*б*) реагенты помещают в танталовый тигель *7* и ставят его в автоклав *6* из высокопрочной стали. Крышку *4* с медным кольцом *5* и керамическим теплоизолятором *3* прижимают к корпусу автоклава при помощи болта *1*, вращающегося в струбцине *2*. Давление в автоклаве создается за счет газов, выделяющихся при взаимодействии веществ в тигле *7*. Для подачи охлаждающего газа служит трубка *8*.

Удобным в лабораторной практике является автоклав *6* с поршнем *5* (рис. 297,*в*). Давление внутри автоклава создают при помощи сжатого газа, поступающего из баллона через трубку *3* и вентиль *2*. Поршень сжимает реакционную смесь и одновременно предохраняет редуктор с манометром *1* от внезапного выброса газообразных и летучих продуктов реакции: при резком повышении давления в автоклаве он прижимается к крышке автоклава *4* и перекрывает выход газа.

В стальных автоклавах используют в качестве прокладок между крышкой и корпусом медь и алюминий. Уплотняющие прокладки при сильном сжатии становятся пластичными и заполняют все неплотности между крышкой и корпусом. Свинцовые прокладки для этой цели не пригодны, так как свинец плавится при 327 °С, а при давлении 200 атм (20 МПа) течет уже при обычной температуре. Хорошим материалом для изготовления прокладок, работающих при температурах ниже 200 °С, оказался фторопласт-4.

Прокладки являются слабым местом любой крышки автоклава, которая часто снимается. Поэтому стараются либо избегать

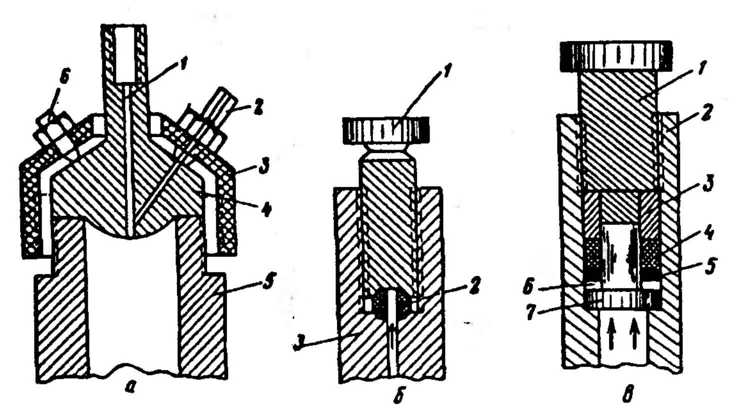


Рис. 298. Затворы автоклавов: беспрокладочный (*а*), линзовый (*б*) и затвор Бриджмена (*в*)

применения прокладок, либо использовать линзообразные прокладки из меди и алюминия.

Крышка *4* без прокладки (рис. 298,*а*) имеет шаровидную поверхность и закреплена на корпусе *5* накидной гайкой *3*. Уплотнение производят шестью болтами *6*. При желании вместо болтов можно вворачивать ниппели *2*, которые служат для присоединения вентилей. Такой затвор сохраняет герметичность (капилляр *1* присоединяют к манометру) при значительных колебаниях температуры автоклава и не выходит из строя после многократной разборки и сборки.

В линзовом затворе (рис. 298,*б*) первоначальное уплотнение создается при затягивании гайки *1* вследствие смятия соприкасающихся поверхностей. Затем давление, развивающееся в автоклаве, действует на внутреннюю поверхность линзы *2* (показано стрелкой) и прижимает ее к поверхностям гайки *1* и корпуса *3*. Линза вклинивается в зазоры и приобретает форму гнезда. Такой затвор можно многократно разбирать, что очень удобно при эксплуатации автоклава.

Бриджмен предложил в 1914 г. затвор, состоящий из кольца *3* (рис. 298,*в*), выполненного из твердой стали и опирающегося на кольцо *4* из мягкой стали. Это кольцо имеет внизу кольцевую канавку *5*, заполненную оловянным припоем. Под канавкой на поршне *7* располагают уплотняющее полимерное кольцо *6* (фторопласт и другие материалы). Давление внутри автоклава заставляет поршень *7* сжимать кольца и заполнять припоем и материалами колец все неплотности затвора. Температурный предел применимости затвора Бриджмена не превышает 150–200 °С.

Перед каждым опытом автоклав испытывают на герметичность, помещая в него кусок твердого CO_2 и погружая автоклав

в ванну с теплой водой. Негерметичные места обнаруживают по выделяющимся пузырькам углекислого газа.

При закрывании автоклава следует обращать внимание на метки (углубления) на боках верхнего и нижнего фланцев, крышки и корпуса. Метки при сборке автоклава должны совпадать. В этом случае крышка всегда будет находиться в одном и том же положении по отношению к корпусу автоклава. Если меток нет, то после испытания автоклава на герметичность, до снятия крышки, следует в любом месте сделать зубилом или напильником углубления, которые и будут служить метками.

Затягивать болты автоклава надо постепенно, крест-накрест, чтобы избежать перекоса. Точно так же следует открывать автоклав после полного его охлаждения и спуска давления.

Для работы автоклав наполняют не более, чем на 1/2 или 2/3 свободного объема. Содержимое автоклава перемешивают при помощи мешалки либо путем вращения его с частотой 50 – 80 об/мин в горизонтальном или наклонном положении. Нагрев стальных автоклавов может быть электрическим и газовым, применяют для нагрева и жидкостные бани (см. разд. 6.1).

12.3. Компрессоры

Создание давления в сосуде – наиболее трудная задача при выполнении эксперимента. Современные лабораторные компрессоры – четырехцилиндровые горизонтальные машины, сжимающие газ до 300 атм (30 МПа). Сжатый газ содержит масляный аэрозоль, а также насыщен парами масла и воды. Поэтому перед подачей сжатого газа в автоклав или другой реакционный сосуд его пропускают через поглотительные сосуды и вымораживающие ловушки, выдерживающие высокое давление.

В качестве компрессора в лабораторных условиях часто применяют баллоны со сжатыми газами (см. разд. 10.10). Небольшое давление создают водоструйные насосы Ветцеля и Оствальда (см. рис. 259). В компрессор иногда превращают отработавшие свой срок роторные вакуум-насосы (см. рис. 260), выходной патрубок которых присоединяют к сосуду, в котором требуется создать повышенное давление. Применяют также поршневые и мембранные насосы лабораторного или фирменного изготовления (см. рис. 265).

Иногда в лаборатории используют довольно простые ручные насосы (рис. 299,*а*) с двумя шариковыми клапанами *4* и *5*. При диаметре поршня *2* в 12 мм и длине рукоятки *1* в 50 см такой насос создает давление в цилиндре *3* до 50 – 60 атм (5 – 6 МПа).

Шариковый клапан (рис. 299,*б*) является достаточно надежным, когда давление создается жидкостью. Два шарика *1* и *2* ди-

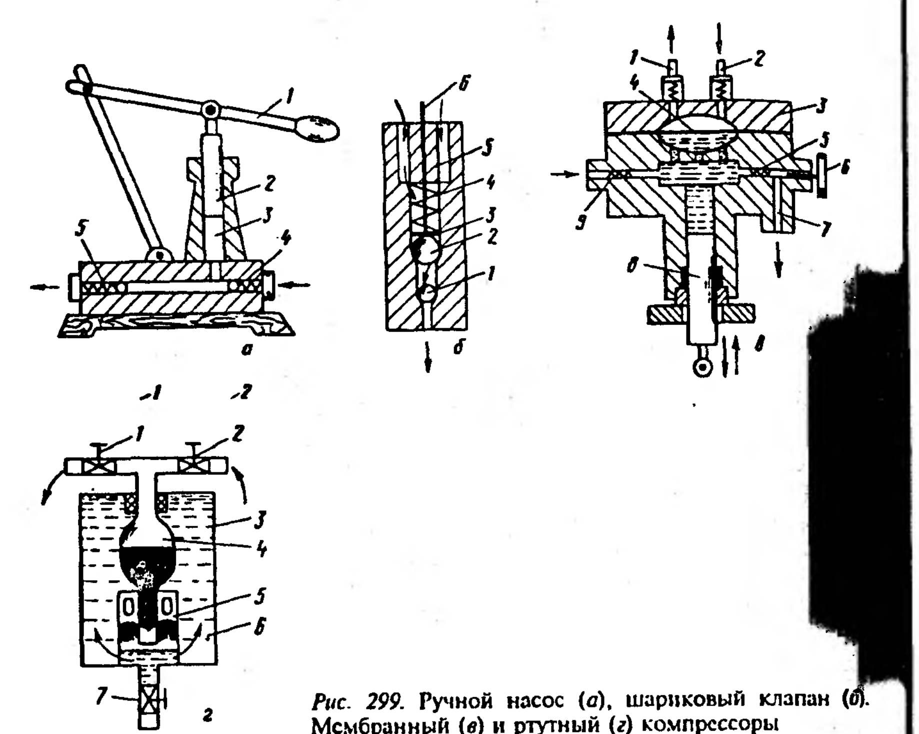


Рис. 299. Ручной насос (*а*), шариковый клапан (*б*). Мембранный (*в*) и ртутный (*г*) компрессоры

аметром 3 и 6 мм расположены в двух гнездах. Верхний шарик прижимается к седлу тарелкой *3* и пружиной *4*. Ход шарика определяет ограничитель *5*, который осуществляет начальное сжатие пружины. Ограничитель – цилиндр с резьбой и внутренним отверстием для стебля *6* тарелки *3* и прорезями для прохода жидкости. Клапаны подобной конструкции хорошо работают в жидкой среде небольшой вязкости, например в смеси масла с керосином, при давлении до 10 атм (1 МПа).

Когда для исследования достаточно небольшого количества газа повышенного давления или требуется более или менее чистый газ, применяют мембранный или ртутный компрессоры.

Мембранный компрессор (рис. 299,*в*) состоит из стального блока с линзообразной полостью, разделенной пополам стальной мембраной *4*, зажатой между крышкой *3* и корпусом компрессора. При вращении маховика компрессора (на рисунке не показан) поршень *8* сжимает находящуюся в корпусе жидкость, которая прижимает мембрану к крышке *3*. При этом газ выходит из линзообразной полости через клапан *1*. При обратном ходе поршня мембрана отжимается в нижнее положение и засасывает газ через клапан *2*. В каждом цикле при сжатии через клапан *9*

поступает под мембрану небольшое количество жидкости, которая затем выбрасывается через выхлопной регулируемый вентилем *6* клапан *5* по трубке *7*. Так как мембрана полностью поддерживается сферической поверхностью крышки и корпуса, она может работать в условиях большого перепада давления.

Существуют компрессоры подобного типа и с резиновой мембраной, а вместо мембраны применяют иногда металлический сильфон.

Ртутный компрессор (рис. 299,*г*) – стальная камера *3*, наполненная маслом или керосином и содержащая внутри стальной сосуд *4* с ртутью. Этот сосуд ввинчен в верхнюю часть камеры, а внизу он сообщается со стаканом *5*, наполненным ртутью. Вентиль *1* связывает компрессор с реактором, в котором создается высокое давление, а вентиль *2* – с баллоном сжатого газа, давление которого мало для предстоящей работы.

Открыв вентиль *2*, набирают газ, при этом уровень ртути в сосуде *4* понижается. Она перетекает в стакан *5*, вытесняя масло в камеру *3*, а из нее через кран *7* в приемник. Набрав газ в сосуд *4*, закрывают вентиль *2* и сжимают газ, подавая масло через вентиль *7* в камеру *3* гидравлическим компрессором. Так как практически можно поднять ртуть до самого верха сосуда *4*, этим способом нетрудно получить высокую степень сжатия.

Сжатый газ выпускают в реактор через вентиль *1*. Такой компрессор позволяет довольно быстро накачать чистый сжатый газ, не загрязненный маслом.

В лабораторной практике при отсутствии компрессоров в качестве генераторов давления применяют электролизеры (см. разд. 11.3). В частности, при электролизе воды в закрытом стальном сосуде получают H_2 и O_2 под давлением до 150 атм (15 МПа).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия, 1976.

Корндорф Б.А. Техника высоких давлений в химии. Л.: Госхимиздат, 1952.

Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990, т. 2, с. 444.

Глава 13

РАБОТА С МАЛЫМИ КОЛИЧЕСТВАМИ ВЕЩЕСТВ

Для проведения препаративных и аналитических работ с небольшими количествами вещества (0,1 – 1,0 г или 0,5 – 5,0 мл) требуются миниатюрные сосуды и приспособления и особые методы выполнения экспериментов. Малые количества веществ используют для ориентировочных опытов и в тех случаях, когда в распоряжении исследователя имеется лишь несколько

крупинок вещества или несколько капель раствора. При этом надо учитывать, что при малых количествах вещества возрастает степень загрязнения его примесями окружающей среды (воздух, стенки сосудов, используемые реагенты). Поэтому крайне необходимо соблюдать высочайшую чистоту и аккуратность при выполнении экспериментов. Эти неудобства компенсируются сокращением продолжительности опыта, уменьшением опасности воздействия на исследователя ядовитых, огнеопасных, взрывоопасных и радиоактивных веществ.

13.1. Микрососуды, микропипетки и пластинки

Перенос очень малых количеств жидкости из одного микрососуда в другой осуществляют в капиллярных трубках с выдутым шариком диаметром не более 5 мм. Такие трубки получили название "баллончиков" (рис. 300,*а*). Баллончики готовят из стеклянных трубок диаметром 5 – 10 мм. Трубки оттягивают с обеих сторон в капилляр на широком пламени газовой горелки (см. рис. 1), чтобы в средней части трубки осталось 10 – 20 мм. Диаметр капилляра должен быть около 1,0 – 1,5 мм. Короткий верхний конец капилляра длиной 30 – 40 мм запаивают, после чего среднюю часть трубки раздувают в шарик. Для каждой химической операции готовят новый баллончик, что более экономично, чем очистка уже использованного.

Для отбора и переноса несколько больших порций жидкости применяют обычные капиллярные микропипетки (рис. 300,*б*,*в*).

Несмешивающиеся жидкости отделяют друг от друга в делительных микроворонках (рис. 300,*г*,*д*). После разделения слоев более тяжелую жидкость осторожно выдавливают через капиллярный сифон фторопластовым поршнем (цилиндрический кусок полимера). Сифон не позволяет вытеканию жидкости во время перемешивания и отстаивания. В делительной микроворонке без капиллярного сифона (рис. 300,*д*) несмешивающиеся жидкости разделяют простым наклоном.

Некоторые операции, включая микрореакции, осуществляют в двугорлых сосудах Эмиха (рис. 300,*е*) емкостью 5 – 10 мл. В правое горло, суженное на конце, впаяна стеклянная пористая пластинка, служащая фильтром. Правый и левый отростки сосуда закрывают пришлифованные пробки.

Операции осаждения, измельчения и растворения выполняют на небольшом часовом стекле (см. рис. 62,*е*), предметном стекле (рис. 300,*ж*) или фарфоровой пластинке с углублениями (рис. 300,*з*).

Взаимодействие микроколичеств веществ проводят в микропробирках (рис. 300,*и*), имеющих эксцентрично расположенный

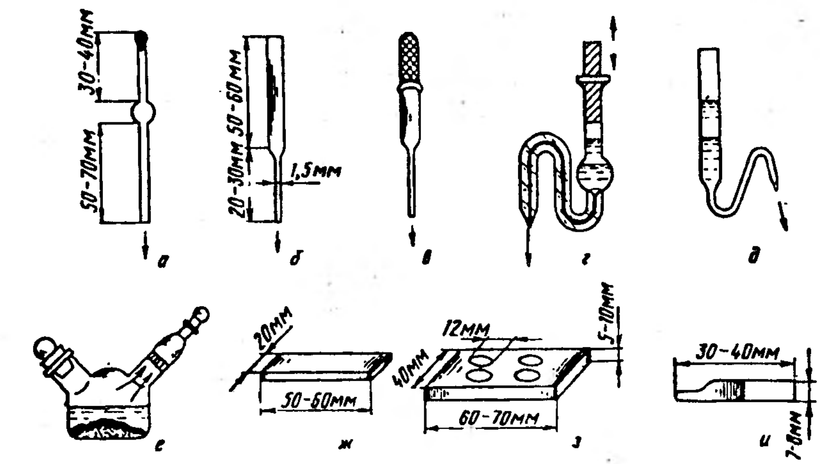


Рис. 300. Микрососуды для жидкости:
а – капиллярный "баллончик"; *б* – пипетка; *в* – пипетка с резиновым наконечником; *г* – делительная воронка с поршнем; *д* – простая делительная воронка; *е* – двухгорлый сосуд; *ж* – предметное стекло; *з* – фарфоровая пластинка; *и* – пробирка

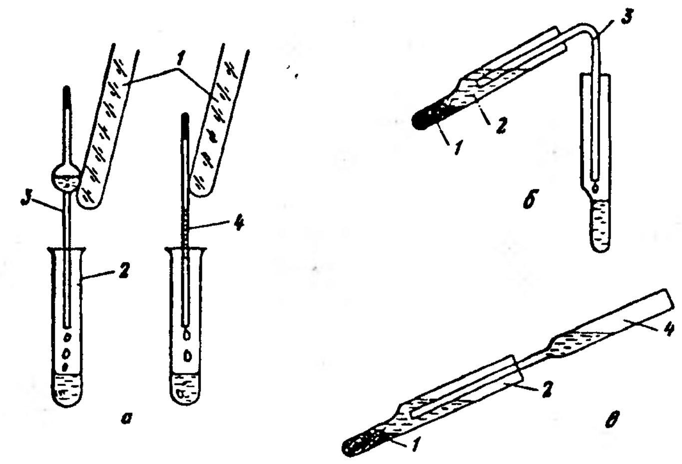


Рис. 301. Способы переливания жидкостей (*а*) и удаления с осадка маточника (*б*, *в*)

оттянутый конец. Они служат и для сбора фильтрата и смешивания растворов.

Чтобы отобрать пробу жидкости при помощи баллончика, его шарик (рис. 301,*а*) нагревают разогретой стеклянной палочкой *1* или рукой, погрузив предварительно длинный конец баллончика в жидкость, которая и засасывается при охлаждении. Для слива отобранной жидкости в микропробирку или другую микроемкость достаточно длинный конец баллончика *3* или просто-

го капилляра *4* (рис. 301,*а*) ввести в горлышко микропробирки или капилляра *2* и приставить к внутренней стенке, а затем осторожно нагреть стеклянной палочкой *1* шарик или капилляр *4*.

В баллончике можно также хранить микропробу жидкости, запаяв его динный конец.

Переливание жидкости из одной микропробирки в другую или удаление маточного раствора *2* (рис. 301,*б*) с осадка *1* проводят при помощи микросифона *3*, изготовленного из капилляра.

Капиллярная микропипетка *4* (рис. 301,*в*) позволяет также достаточно полно извлекать маточный раствор из микропробирки *2* с осадка *1*. При этом микропробирку следует наклонить почти до горизонтального положения.

13.2. Градуированные микропипетки, микробюретки и микромерные колбы

Для измерения объемов жидкости в пределах от $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 мл применяют микропипетки, изготовленные из толстостенного капилляра. Внутренний диаметр капилляра не должен быть меньше 0,5 мм, иначе возрастает погрешность в определении положения мениска. При диаметре капилляра 0,5 мм погрешность в отсчете положения мениска составляет 0,1 мм или $2 \cdot 10^{-5}$ мл.

Пипетка Кирка (рис. 302,*а*) имеет два расширения. Одно из них ниже метки *6* служит для наполнения измеряемой жидкостью, а другое *5* является ловушкой, предохраняющей поршневую часть *2* пипетки от попадания в нее жидкости. Для отбора жидкости чистую сухую пипетку плотно соединяют с поршневой частью пипетки при помощи резиновой пробки *4* и куска резинового шланга *3*. Кончик пипетки опускают в жидкость и, медленно вращая головку *1* и одновременно поднимая ее, засасывают жидкость. Когда жидкость поднимается до метки *6*, пипетку вынимают и кончик ее вытирают куском фильтровальной бумаги. Если жидкость поднялась выше метки, то мениск устанавливают по метке, прикасаясь кончиком пипетки к чистому предметному или часовому стеклу.

Содержимое пипетки выливают в приемный сосуд, осторожно надавливая на поршень. Кончик пипетки обмывают снаружи, а внутри капилляр пипетки промывают 2 – 3 раза, засасывая каплю чистой воды или соответствующего растворителя выше метки. Промывную жидкость соединяют с основным раствором, если надо сохранить все количество вещества, отобранное пипеткой.

Самозаполняющаяся пипетка (рис. 302,*б*) наполняется автоматически, если ее кончик погрузить в исследуемый раствор. Под

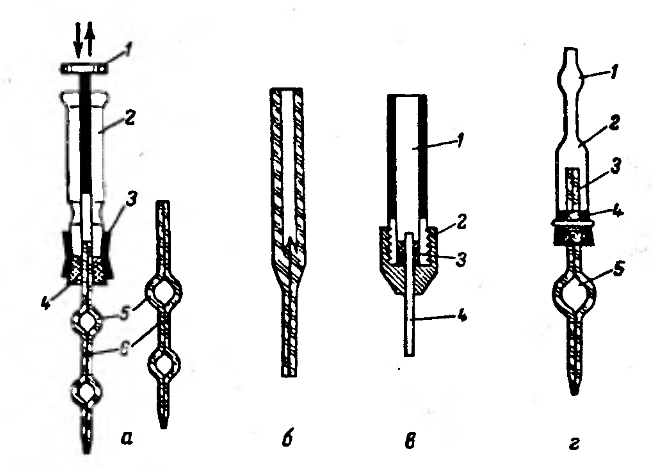


Рис. 302. Микропипетка Кирка (*а*) и смозаполняющаяся (*б*). Держатель пипетки (*в*) и пипетка с самоустанавливающимся мениском (*г*)

действием капиллярных сил мениск раствора поднимается до конца капилляра и в верхней точке автоматически останавливается. С помощью пипеток такого типа в принципе можно измерять очень малые объемы жидкостей вплоть до $3 \cdot 10^{-4}$ мл. Их нельзя использовать для измерения больших объемов, так как высота столба жидкости, которая может быть достигнута под действием капиллярных сил, ограничена. Трудности возникают уже при измерении объемов жидкости больше 0,01 мл.

Самозаполняющуюся пипетку трудно опорожнить. Эту операцию выполняют с помощью поршневого шприца *2* (рис. 302,*а*), надеваемого на конец пипетки. Можно также выдавить жидкость из пипетки ртом через резиновую трубку, надетую на верхнюю часть пипетки, или нагреванием ее верхней части. При очень малых объемах жидкости все содержимое пипетки может остаться на наружной стороне ее кончика. Поэтому желательно в тех случаях, когда это возможно, измеряемый раствор выводить из пипетки в каплю воды или раствора, которые могут быть затем использованы для ее промывки.

Закрепляют самозаполняющуюся пипетку либо в поршневом шприце *2* (рис. 302,*а*), либо в держателе (рис. 302,*в*), состоящем из металлического цилиндра *1*, гайки *2* и резинового кольца *3*, которое соединено с концом *4* пипетки.

Если в самозаполняющейся пипетке сделать расширение *5* (рис. 302,*г*), она перестает заполняться автоматически. Однако после того, как втягиваемая шприцом жидкость пройдет расширение *5* и мениск достигнет снова капиллярного сужения, жидкость начнет подниматься самопроизвольно по капилляру *3*, пока не достигнет его конца. Укрепляют такую пипетку в дер-

жателе *2* при помощи резиновой пробки *4*, а конец *1* держателя соединяют со шприцом.

Такие пипетки измеряют уже несколько большие объемы жидкости, от 0,05 до 0,075 мл с погрешностью $\pm10^{-3}$ мл.

Впервые такие пипетки были предложены Андерсоном в 1948 г. и получили название *пипеток с самоустанавливающимся мениском*. Для наполнения пипетку наклоняют под углом 30 – 45°, и жидкость засасывают до тех пор, пока она не дойдет до капилляра *3*. Когда капилляр будет заполнен, пипетку вынимают из жидкости, не изменяя ее наклона, и удаляют следы жидкости с внешней стороны нижнего капилляра куском фильтровальной бумаги. Только после этого пипетку ставят вертикально и давлением воздуха из шприца через конец *1* вытесняют жидкость.

Для калибровки пипетку наполняют чистой водой, затем воду выпускают полностью, а пипетку быстро кладут в закрывающуюся трубку для взвешивания или в бюкс типа "собачка" (см. рис. 57,*б*) и взвешивают. После этого ее снова заполняют водой и снова взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями дает массу воды, вылитой из пипетки. Самозаполняющиеся пипетки калибруют при помощи ртути (см. разд. 4.5).

Микробюретки, изображенные на рис. 303 в натуральную величину, позволяют вести титрование с точно измеряемым объемом раствора.

Микробюретки всегда изготавливают из капиллярных трубок, в которых малые объемы жидкости располагаются на значительной длине капилляра. Большинство микробюреток имеет вместимость не более 0,1 мл. Концентрация растворов при работе с такими микробюретками, как правило, выше 0,01 моль/л.

В микробюретке Кирка (рис. 303,*а*) капилляр *1* имеет внутренний диаметр 0,5 мм и укреплен на пластинке *3* со шкалой *2*. Ртуть *6*, находящаяся в микробюретке, служит поршнем для выдавливания жидкости, но в контакт с ней не входит. Ртуть не поднимается выше расширения *4*, между ней и жидкостью все время находится воздушная прослойка. При выворачивании поршня *10* из корпуса *8* его игла *9* выходит из ртути и последняя, следуя за иглой, создает разряжение, благодаря которому жидкость входит в капилляр *1* микробюретки. Игла поршня проходит сквозь фторопластовую шайбу *7*, изолирующую от ртути механизм поршня. При вворачивании поршня его игла *9* входит в ртуть, которая сжимает воздух в расширении *4* и тем самым выдавливает жидкость из микробюретки. Эта микробюретка позволяет измерять объемы жидкостей от 0,03 до 1,0 мл.

В микробюретке Бранд-Реберга (рис. 303,*б*) жидкость всасывается и выдавливается из капилляра *1* также при помощи рту-

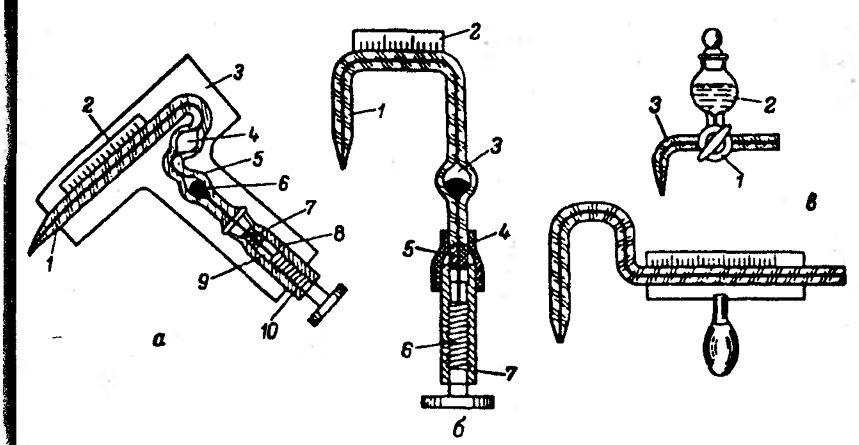


Рис. 303. Микробюретки Кирка (*а*), Бранд-Реберга (*б*) и Шварца (*в*)

ти, движение которой регулируют поршнем *6* в корпусе *7*. Игла поршня проходит сквозь фторопластовую шайбу *5* в резервуар *3*, наполненный ртутью. Чтобы в микробюретку набрать жидкость, в нее погружают кончик капилляра и затем медленно выворачивают поршень. Корпус *7* соединен с бюреткой отрезком *4* резинового шланга.

К недостаткам микробюретки Бранд-Реберга следует отнести утечку ртути через шайбу *5* и взаимодействие ртути с раствором.

Этих недостатков лишена *микробюретка Шварца* (рис. 303,*в*). Она обладает постоянством гидростатического давления, что создает равномерную скорость вытекания раствора в процессе всего титрования. Поэтому погрешность, связанная с неполным вытеканием раствора, остается постоянной. Если микробюретку Шварца наклонить немного вправо, кончик капилляра приподнимается, оставаясь в жидкости, и бюретка автоматически начнет заполняться по принципу сифона. Когда мениск жидкости достигнет нулевой отметки шкалы, кончик капилляра вынимают из жидкости. Для удаления жидкости из микробюретки достаточно ее кончиком коснуться титруемой жидкости, раствор из капилляра сразу же начнет медленно вытекать. Его течение может быть остановлено при разрыве контакта носика микробюретки с жидкостью.

Микробюретку Шварца можно заполнять и через трехходовой кран *1* (рис. 303,*в*) из воронки *2*, не наклоняя кончик капилляра.

Микромерные колбы (рис. 304) выдувают из толстостенных капилляров с внутренним диаметром 2 мм. Шейку колбы делают по возможности более короткой, чтобы облегчить введение кончика микропипетки.

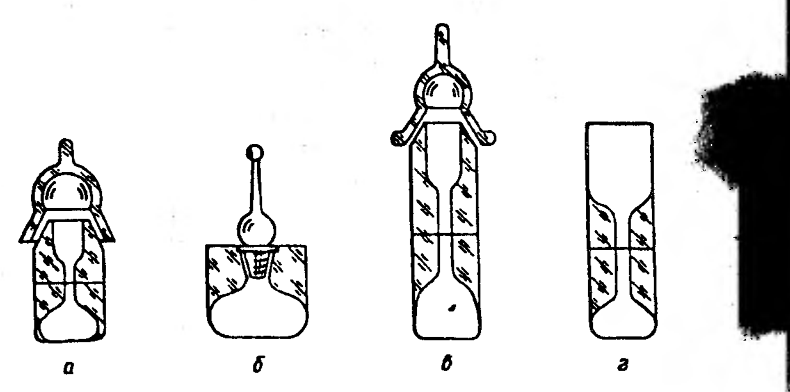


Рис. 304. Микромерные колбы с короткой шейкой и пришлифованным колпачком (*а*), с пришлифованной пробкой (*б*), с длинной шейкой и пришлифованным колпачком (*в*) и с открытым горлом (*г*)

Точность измерения объема жидкости микромерными колбами зависит от диаметра шейки (табл. 43), позволяющей перемещаться часто застревающим пузырькам воздуха.

Микромерные колбы с пришлифованным наружным колпачком (рис. 304,*а,в*) вместимостью 0,5 – 1,0 мл применяют для взвешивания жидкостей. Микромерные колбы с пришлифованной пробкой (рис. 304,*б*) нужны для приготовления растворов твердых веществ. Их вместимость 0,2 – 0,5 мл. Микромерные колбы с широкой верхней воронкой (рис. 304,*г*) применяют для приготовления растворов малолетучих жидкостей.

При работе с микромерными колбами перемешивать раствор взбалтыванием практически невозможно. Поэтому после того, как микромерная колба заполнена раствором и мениск установлен на метке, содержимое можно перемешивать с помощью мешалки с вибрирующим стержнем (см. разд. 13.4).Если раствор не взаимодействует с ртутью, то его перемешивают путем встряхивания с каплей ртути. Этот способ перемешивания, пожалуй, самый эффективный. Вместо капли ртути в раствор помещают

Таблица 43. **Размеры шейки микромерных колб**

Емкость колбы, мл	Погрешность измерения объема жидкости, %			Емкость колбы, мл	Погрешность измерения объема жидкости, %		
	1,0	0,2	0,1		1,0	0,2	0,1
	Размеры шейки колбы, мм				Размеры шейки колбы, мм		
1,0	8,0	4,0	2,6	0,2	3,6	1,6	1,2
0,5	5,6	2,6	1,8	0,1	2,6	1,2	0,8

Примечание. Погрешность определения положения мениска принята равной ±0,2 мм.

маленький стеклянный или фторопластовый шарик, проходящий через шейку колбы. Микромерные колбы калибруют при помощи ртути (см. разд. 4.5).

13.3. Нагревание

Для нагревания микрососудов применяют микрогорелки, сделанные из обычных газовых горелок (см. разд. 6.2), с которых снимают вертикальные трубки и оставляют только выходной капилляр (рис. 305,*а*). В некоторых случаях на капилляр обычной газовой горелки надевают с помощью отрезка резиновой трубки *2* (рис. 305,*а*) стеклянный или кварцевый капилляр *1*. Микрогорелку можно изготовить из микробюретки (рис. 305,*б*), согнув под прямым углом ее капиллярный конец и закрепив тем или иным способом муфту крана в полимерной или керамической подставке.

Удобной микрогорелкой является выносной кварцевый капилляр *1* (рис. 305,*в*), закрепленный в штативе *4* и соединенный резиновым шлангом *5* с капилляром обычной газовой горелки. В такой горелке, регулируя подачу газа зажимом Гофмана *3* (см. рис. 37,*а*), можно получить микропламя высотой 1 – 5 мм.

Если нет газа, то для нагревания микрососудов применяют маленькие спиртовки (см. рис. 114) или небольшие кусочки твердого горючего (см. разд. 6.3). Нагревание микроколичеств вещества проводят также в микротигельных печах (рис. 306,*а*), изготовленных из кварцевых пробирок *1* с наружными нихромовыми спиралями *2* в асбестовой теплоизоляции *3* (см. разд. 6.12). Под нагреваемую микропробирку кладут слой *4* асбестовой ваты.

Микроплитки могут быть как закрытыми (рис. 306,*б*), так и открытыми (рис. 306,*в*). Закрытая микроплитка имеет кварцевый диск *2* с желобком по окружности, в который устанавливают кварцевый колпак *1* с отверстием в центре для размещения

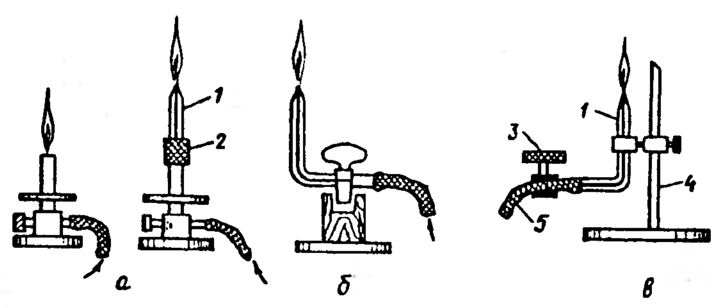


Рис. 305. Газовые микрогорелки: Теклю (*а*), из микробюретки (*б*) и с выносным капилляром (*в*)

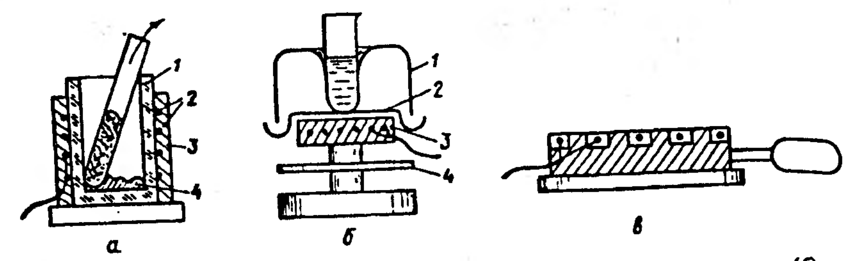


Рис. 306. Микротигельная печь (*а*) и микроплитки с защитным кожухом (*б*) и с открытым электронагревателем (*в*)

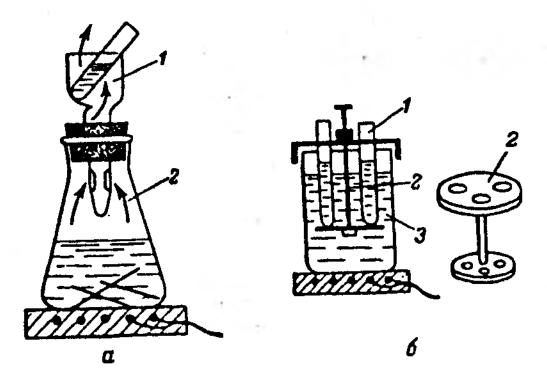


Рис. 307. Паровая (*а*) и жидкостная (*б*) микробани

микропробирок и микростаканов. Под плиткой *3* располагают алюминиевый экран *4*.

Наконец, нагревание микрососудов осуществляют в небольших жидкостных банях (см. разд. 6.1) или микроколбах Вальтера *2* (рис. 307,*а*) с насадкой *1*, через которую проходит пар кипящей жидкости и куда помещают микрососуды. В жидкостную микробаню можно превратить любой небольшой химический стакан *3*, поместив в него алюминиевый штатив *2* для микропробирок *1* (рис. 307,*б*).

Выпаривание капель раствора часто проводят на часовых стеклах или в маленьких фарфоровых чашках под ИК-излучателями (см. разд. 6.4).

13.4. Перемешивание и измельчение

Перемешивание и измельчение микроколичеств вещества представляет собой одну из наиболее трудных и нерешенных пока технически операций.

Перемешивание суспензий в микрососудах осуществляют тонкими стеклянными палочками разной формы и толщины (рис.

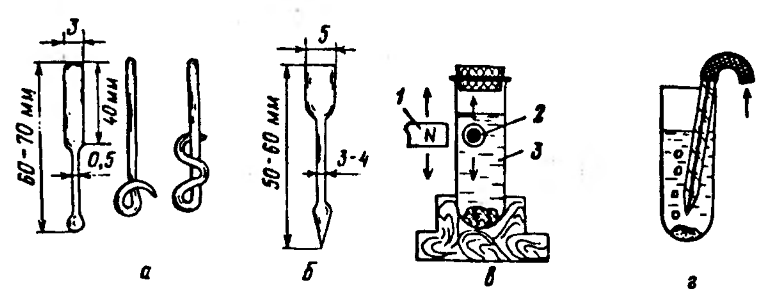


Рис. 308. Стеклянные палочки и микромешалки (*а*). Микрошпатель (*б*). Электромагнитная (*в*) и газовая (*г*) мешалки

308,*а*), которые вращают между большим и указательным пальцами. Для перемешивания твердых крупинок или их переноса из одного сосуда в другой применяют микрошпатели (рис. 308,*б*), изготовленные из тонких стеклянных палочек. Эффективным способом перемешивания небольших количеств раствора является введение в него вибрирующей кварцевой нити. Вибрация создается быстро меняющимся по направлению током в небольшом электромагните, содержащем стальную пластинку с прикрепленной к ней кварцевой нитью. Электромагнит питают током с частотой 50 Гц.

Для перемешивания используют и миниатюрную магнитную мешалку (рис. 308,*в*), состоящую из микропробирки *3*, остеклованного стального шарика *2* и постоянного магнита *1*, перемещаемого вручную вдоль стенки пробирки. В ряде случаев раствор перемешивают при помощи слабой струи газа, выходящего из тонкого капилляра (рис. 308,*г*). Газ либо пропускают через раствор, либо омывают им боковую поверхность капли, находящейся на часовом или предметном стекле. Пробулькивание газа через небольшое количество жидкости – операция очень ненадежная из-за возможного разбрызгивания жидкости и ее испарения, часто почти незаметного. Используемый газ не должен содержать примеси аэрозолей и взаимодействовать с перемешиваемой жидкостью (см. разд. 10.3).

Наконец, перемешивание проводят методом "пульсирования" – втягиванием и выпусканием жидкости из тонкого капилляра. Для этого на капилляр надевают отрезок резиновой трубки, который то сжимают, то разжимают двумя пальцами.

Измельчение 5 – 20 мг вещества проводят в микропробирке (часовом или предметном стеклах) стеклянной палочкой с закругленным концом (рис. 308,*а*). Палочку медленно вращают в пробирке до тех пор, пока не будет достигнута нужная крупность частиц порошка. Главная трудность такой операции – перенос измельченного вещества в другой микрососуд без по-

терь. Поэтому рекомендуют промывать палочку и пробирку жидкостью не взаимодействующей с веществом, но растворяющей его, и затем испарять полученный раствор на часовом стекле. Твердый остаток смешивают с основной массой измельченного вещества.

13.5. Растворение, выпаривание и высушивание

Растворение, выпаривание и высушивание микроколичеств вещества ничем не отличается от макропроцессов такого рода (см. разд. 9.1). Только следует применять микрососуды, микромешалки и микронагревательные устройства, техника работы с которыми была изложена в предыдущих разделах.

Растворение крупицы твердого вещества в капле растворителя проводят на часовом стекле или в углублениях фарфоровой пластинки (см. рис. 300,*з*) с использованием микрошпателя (см. рис. 308,*б*), кварцевой нити или платиновой проволочки в качестве мешалки.

Если необходимо определить растворимость твердого вещества массой 0,001 – 0,1 мг, прибегают к использованию стеклянных капилляров нужного диаметра и длины. В капилляры помещают (см. разд. 7.8) в разных соотношениях твердое вещество и растворитель, затем их запаивают и укрепляют в термостате на вращающемся устройстве типа колеса. Благодаря вращению происходит непрерывное перемешивание фаз. После достижения равновесия твердую фазу осаждают на дно капилляра центрифугированием, капилляр вскрывают и калиброванной микропипеткой извлекают нужное для анализа количество насыщенного раствора. При необходимости капилляр снова запаивают, и опыт повторяют.

Упаривание 5 – 10 мл раствора ведут в микроколбочке, снабженной пришлифованной насадкой *2* (рис. 309,*а*), позволяющей отводить конденсат через трубку *3* до тех пор, пока не будет получен раствор нужной концентрации. Через кран *1* насадку присоединяют к водоструйному насосу (см. рис. 258,*а*).

Упаривание раствора с просасыванием воздуха или инертного газа проводят при помощи прибора, приведенного на рис. 309,*б*. Жидкостной баней служит небольшой химический стакан *2* с соответствующей жидкостью, нагреваемой электрической плиткой *1*. Трубка *4*, по которой подается воздух или газ, вытянута внутри сосуда *3* в капилляр. Предохранительную пробирку *6* присоединяют к водоструйному насосу, а краном *5* регулируют скорость просасывания воздуха или газа.

Высушивание твердого вещества массой 20 – 100 мг осуществляют в Г-образном вакуум-эксикаторе *4* (рис. 309,*в*), сое-

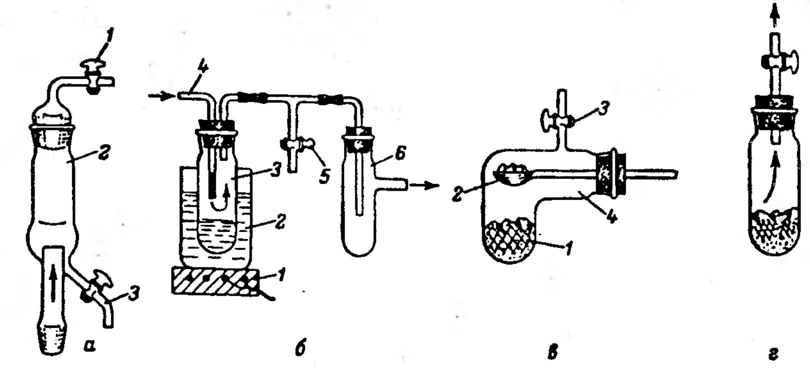


Рис. 309. Микроприборы для выпаривания и высушивания: насадка (*а*), поточно-воздушный (*б*), Г-образный (*в*) и микропробирочный (*г*)

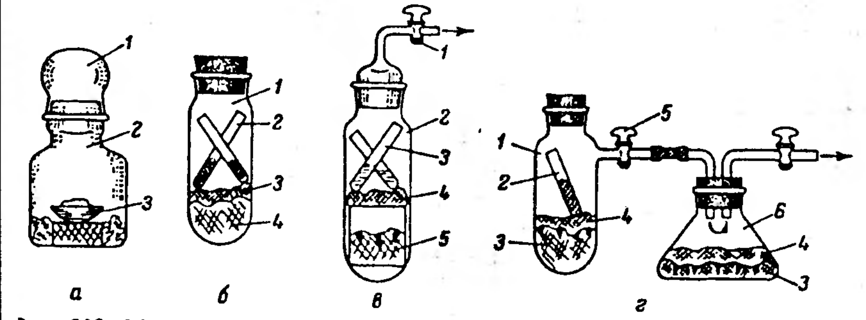


Рис. 310. Микроэксикаторы: бюксовый (*а*), пробирочный (*б*), пробирочно-стаканчиковый (*в*) и с предохранительной склянкой (*г*)

диненном с водоструйным насосом через кран *3*. В лодочке *2* держат высушиваемое вещество, а на дне – осушитель *1*. Сосудом для сушки небольшой массы кристаллов может служить микропробирка (рис. 309,*г*), подсоединяемая через трубку с краном к вакууму. Если для сушки нужна повышенная температура, то микропробирку помещают в жидкостную баню с регулируемой температурой.

Для высушивания небольших количеств вещества применяют самые разнообразные микроэксикаторы. Микроэксикатор *2* с крышкой *1*, изготовленный из бюкса (рис. 310,*а*), содержит внутри часовое стекло *3* с крупицами вещества. Микроэксикатор-пробирка *1* (рис. 310,*б*) содержит осушитель *4*, стеклянную вату *3*, на которую помещают микропробирки *2* или капилляры с осушаемым веществом. Если вещество содержит следы углеводородов, то на поверхность осушителя кладут небольшие кусочки свеженарезанного парафина для поглощения пара углеводородов.

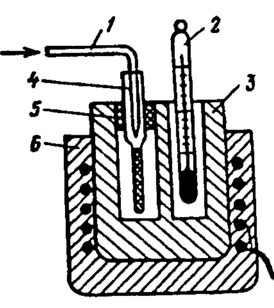


Рис. 311. Медный микроблок для выпаривания растворов и высушивания веществ

Микровакуум-эксикатор-пробирка 2 (рис. 310,*в*) содержит микростакан *5* с осушителем, стеклянную или полимерную вату *4* и микропробирки *3* с осушаемым веществом. Через кран *1* такой прибор соединяют с вакуумом. После вакуумирования микроэксикатор оставляют при комнатной температуре на некоторое время для удаления жидкой фазы, при необходимости нагревают его на жидкостной бане при такой температуре, которая не вызовет потерю осушителем поглощенной жидкой фазы. Стеклянная или полимерная вата над осушителем препятствует его распылению..

Во избежание попадания в микровакуум-эксикаторы *2* (рис. 310,*в*) и *1* (рис. 310,*г*) влажного воздуха из водоструйного насоса при падении давления воды в водопроводной сети их соединяют с предохранительной склянкой *6* (рис. 310,*г*), содержащей осушитель *3* и слой стеклянной ваты *4*. В последнем приборе кран *5* служит для отключения вакуума. Микропробирка *2* с высушиваемым веществом опирается на слой *4* стеклянной ваты, закрывающей осушитель *3*.

Выпаривание растворов и высушивание веществ в микропробирках можно проводить и в металлическом блоке *3* (рис. 311), обогреваемом тигельной печью *6*. При необходимости в микропробирку *4* вдувают воздух или инертный газ через капилляр трубки *1*. Сменное кольцо *5* позволяет укреплять в блоке микропробирки разного диаметра, а термометр *2* – контролировать температуру блока.

13.6. Фильтрование

Разделение двух микрофаз (твердой и жидкой) осуществляют с помощью многочисленных приспособлений и приемов – декантации, простого и вакуумного фильтрования, с применением фильтровальных палочек и центрифугирования. Среди таких операций с небольшими количествами вещества технически наиболее разработан процесс фильтрования.

Декантирование. Этим способом пользуются тогда, когда крупинки твердой фазы плотно и быстро оседают на дно микропробирки, например после центрифугирования, и маточный раствор сравнительно легко сливается с осадка. Небольшие объемы жидкой фазы декантируют непосредственно в “баллончик” *3* (рис. 312,*а*), объем которого должен быть несколько больше, чем объем извлекаемой с осадка жидкой фазы.



Рис. 312. Способы декантирования и фильтрования микроколичеств вещества: баллончиком (*а*), через пластинку Витта (*б*), при помощи иглы Вильштеттера (*в*), иглы и пластинки Витта (*г*), перфорированной иглы (*д*) и пипетки (*е*):

е: *1* – пипетка; *2* – фильтрат; *3* – кусок фильтровальной бумаги; *4* – осадок с раствором

Если твердая фаза *1* не представляет собой плотного осадка, т. е. жидкость над ним содержит отдельные частицы, то в конец длинной трубки “баллончика” *3* вставляют в качестве фильтра небольшой тампон *4* из полимерной или обычной ваты. Его вводят в капилляр баллончика при помощи стеклянной нити *5* на расстояние 2 – 3 мм от конца. Для этого несколько расширяют конец баллончика. Чтобы разделить микрофазы, конец баллончика с тампоном погружают в суспензию и, осторожно нагревая шарик (см. рис. 301,*а*), сначала вытесняют воздух, после чего при охлаждении засасывают фильтрат. Фильтр удаляют, отломив кончик капилляра. Остаток жидкости над осадком снимают узкой полоской фильтровальной бумаги, которую опускают в микропробирку до поверхности осадка.

Если твердая фаза нуждается в промывке, то ее после отделения снова смешивают с растворителем и операцию декантирования повторяют.

Простое фильтрование ведут с использованием микроворонок, в которые вкладывают либо конический фарфоровый конус *1* (рис. 312,*б*) с отверстиями (пластинку Витта), либо стеклянную нить со шляпкой *1* (рис. 312,*в*), называемую иглой Вильштеттера, либо то и другое вместе (рис. 312,*г*). Сверху этих приспособлений помещают листок *2* фильтровальной бумаги. Диаметр бумажного фильтра должен быть на несколько миллиметров больше диаметра пластинки Витта и шляпки иглы Вильштеттера. Фильтровальную бумагу перед фильтрованием смачивают водой и прижимают к стенкам микроворонки.

Вильштеттер Рихард Мартин (1872–1942) – немецкий химик-органик, лауреат Нобелевской премии 1915 г.

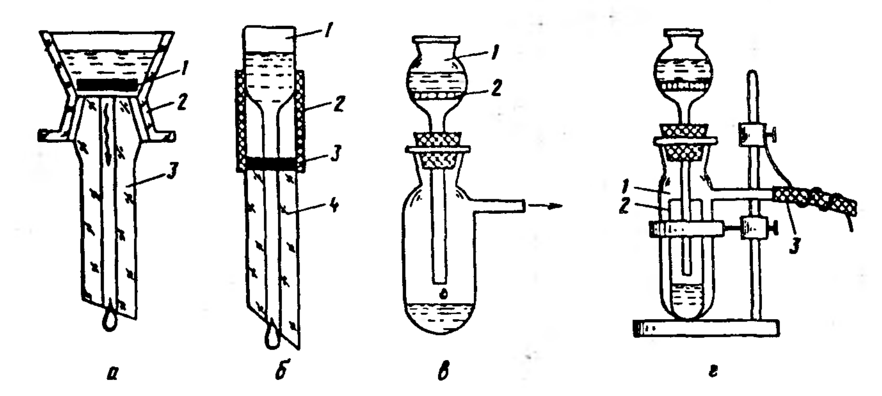


Рис. 313. **Приспособления для вакуумного фильтрования с пришлифованной микроворонкой (*а*), с воронкой, упирающейся в фильтр (*б*) и воронкой с пористым стеклянным дном (*в*). Устройство для сбора фильтрата (*г*)**

Пластинка Витта вследствие конической формы хорошо вкладывается в микроворонку, но при надавливании на один край может легко перевернуться. От этого недостатка свободна игла Вильштеттера. Некоторые фирмы выпускают видоизмененную шляпку иглы в виде перфорированного конуса *1* (рис. 312,*д*). Конус не поворачивается и скорость фильтрации через него больше.

Алимарин предложил простую операцию по отделению 0,2 - 0,6 мл раствора от осадка, техническое выполнение которой ясно из рис. 312,*е*.

Алимарин Иван Павлович (1903 - 1989) - русский химик-аналитик, академик, один из основателей аналитической микрохимии.

Вакуумное микрофильтрование осуществляют при помощи самых разнообразных приспособлений, часть которых представлена на рис. 313.

В одном из них на пришлифованный конец капилляра *3* (рис. 313,*а*) надевают микроворонку *2* (рисунок увеличен в масштабе), а отверстие капилляра закрывают кружком *1* фильтровальной бумаги.

В другом приспособлении на кружок фильтровальной бумаги *3* (рис. 313,*б*) устанавливают плоский конец микроворонки *1*, которую скрепляют с капилляром *4* отрезком резиновой трубки *2*. Концы капиллярных трубок закрепляют в резиновой пробке микроколб Бунзена (см. рис. 22), присоединенных к водоструйному насосу (см. рис. 258). Вместо колбы Бунзена применяют устройство, представленное на рис. 313,*в*, у которого воронка *1* имеет фильтрующую пористую стеклянную пластинку *2*. Если нужно собрать фильтрат, то применяют прибор, состоящий из

Рис. 314. **Приборы для вакуумного фильтрования Векслера (*а*) и Бейли (*б*):**

а: *1* – воронка; *2* – слой асбеста; *3* – стеклянные бусинки; *4* – резиновый шланг; *5* – микропробирка

Рис. 315. **Фильтровальные трубки (*а*) и приборы (*б, в*):**

а: *1* – с пористой стеклянной пластинкой; *2* – с пористым стеклянным цилиндром; *3* – с тампоном из полимерной ваты; *4* – с гильзой из фильтровальной бумаги; *5* – с привязанным тампоном из фильтровальной бумаги

двух микропробирок *1* и *2* (рис. 313,*г*). Резиновый шланг *3* этого прибора присоединяют к водоструйному насосу.

Для вакуумного микрофильтрования пригодны также приборы Векслера (рис. 314,*а*) и Бейли (рис. 314,*б*). Конструкция прибора Векслера понятна из приведенного рисунка, а из прибора Бейли показан только узел соединения ножки *1* микроворонки с капилляром *4* (увеличенный масштаб изображения), связанным с микроколбой Бунзена или микропробиркой с бо-

ковым отростком. Конус *3* имеет боковые канавки для прохода фильтрата, а фильтром служит слой чистого асбеста *2* (см. разд. 1.2).

Микротрубки для фильтрования. Отделение небольших количеств твердой фазы от жидкой удобно проводить при помощи фильтровальных трубок с внутренним диаметром 1,0 – 2,0 мм (рис. 315,*а*), погружаемых концом с фильтром в суспензию. Другой конец трубок присоединяют к приемнику фильтрата *4* (рис. 315,*д*) или *5* (рис. 315,*е*). Фильтрование с помощью трубок протекает под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом (см. рис. 258). Резиновый шланг *5* (рис. 315,*д*), соединяющий колбу Бунзена *3* с водоструйным насосом, должен иметь зажим Гофмана (см. рис. 37,*а*) для регулирования скорости отсасывания фильтрата, которую делают небольшой и равномерной.

В последних двух приборах фильтровальную трубку *2* устанавливают так, чтобы микропробирку *1* можно было поднимать и опускать. Фильтровальную трубку сначала погружают в верхнюю часть раствора. По мере отсасывания жидкости трубку постепенно опускают.

Налет осадка на фильтре тщательно счищают микрошпателем (см. рис. 308,*б*), а на внутренние стенки микропробирки по каплям выливают небольшое количество растворителя, чтобы смыть на дно прилипшие частички осадка. Затем фильтрование возобновляют и частички твердой фазы подобным образом промывают еще раз. Трубка *3* с краном (рис. 315,*в*) нужна для впуска воздуха в приемник *5* после отключения вакуума краном на трубке *4*.

Центрифугирование. Твердую и жидкую фазы разделяют центрифугированием с использованием микропробирок с оттянутым концом (см. разд. 9.4). В результате центрифугирования осадок заполняет узкую часть пробирки. Находящуюся над ним жидкость удаляют баллончиком или капиллярной пипеткой (см. рис. 312,*а*).

Вместо капиллярных баллончиков применяют и ряд других приспособлений. Одно из них состоит из двух микропробирок *1* и *4* (рис. 316,*а*). В одну из них вставляют трубку *2* с капиллярным концом и закрепляют кольцом *3* из фильтровальной бумаги (два-три слоя). Затем надевают на пробирку *4* более широкую пробирку *1*, переворачивают весь прибор и помещают в патрон центрифуги. В процессе центрифугирования осадок, находящийся в пробирке *4*, отфильтровывается через кольцо *3* в пробирку *1*. Для промывания осадка прибор вынимают из центрифуги, удаляют из пробирки *1* фильтрат, и в трубку *2* вводят промывную жидкость, которая, пройдя капилляр, собирается в пробирке *4*. Затем надевают снова пробирку *1*, переворачивают прибор и центрифугируют.

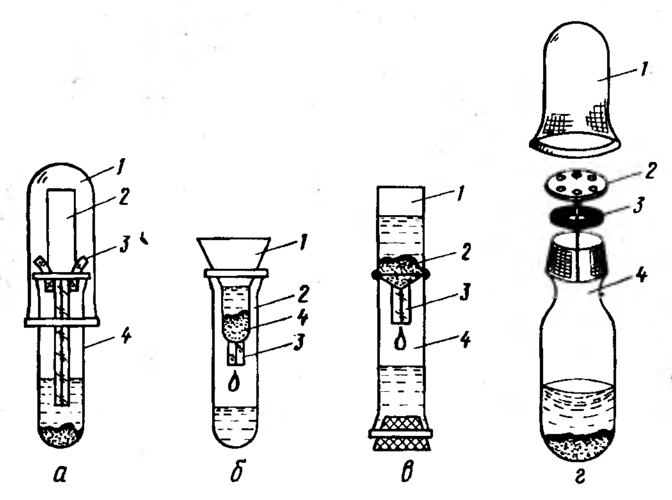


Рис. 316. Приспособления для центрифугирования с капиллярной ножкой (*а*), с микроворонкой (*б*), с приплавленными трубками (*в*) и прибор Скау (*г*)

Приспособление другого типа состоит из микропробирки *2*, микроворонки *1* с капилляром в конце ножки, имеющим внутренний диаметр 2 – 3 мм. Над капилляром помещают либо тампон из фильтровальной бумаги *4*, либо слой кашицы из той же бумаги (см. разд. 1.5), уплотненный плоским концом стеклянной палочки. Длина пробирки *2* около 50 – 60 мм, а диаметр 8 – 12 мм. В микроворонку *1* наливают суспензию и подвергают ее центрифугированию.

Можно приплавить друг к другу две трубки, одна из которых оканчивается капилляром *3* (рис. 316,*в*). Над капилляром помещают слой кашицы *2* из фильтровальной бумаги. Такое устройство перед фильтрованием центрифугируют 15 – 20 с для уплотнения бумажной массы, а затем уже вносят в трубку *1* суспензию и центрифугируют 1 – 2 мин. Фильтрат отделяют, удалив пробку из трубки *4*. Осадок промывают добавлением в трубку *1* одной-двух капель растворителя и последующим центрифугированием.

В приборе Скау (рис. 316,*г*) на иглу перфорированной шляпки *2* надевают кружок фильтровальной бумаги *3*, который вместе со шляпкой зажимают колпачком *1*, надвинутым на шлиф пробирки *4*. После этого прибор переворачивают, и суспензию, находящуюся в пробирке *4*, центрифугируют 1 – 2 мин. Маточный раствор стекает в колпачок *1*, а на кружке фильтровальной бумаги *3* остается плотный слой осадка твердой фазы. Для его промывки колпачок осторожно снимают, выливают из него фильтрат, извлекают иглу с фильтром и осадком, в про-

бирку *4* заливают 1 – 2 мл промывной жидкости, осторожно вставляют иглу с фильтром и осадком на место, надевают колпачок, переворачивают прибор и снова центрифугируют.

Для центрифугирования применяют ручную или механическую центрифуги с числом оборотов от 2000 до 5000 об/мин (см. разд. 9.4).

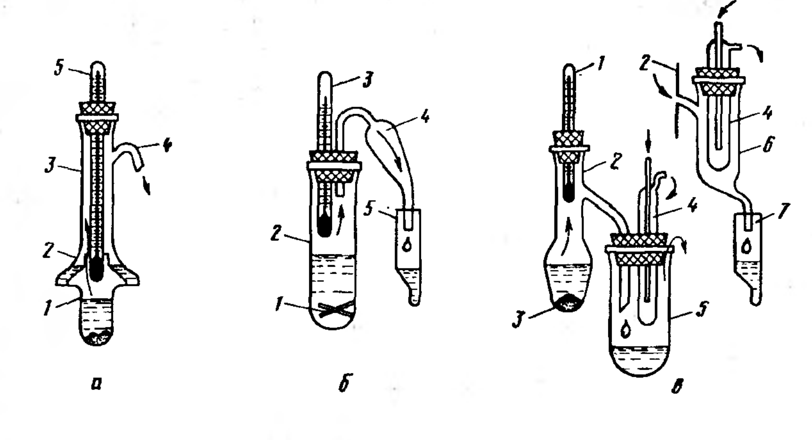
13.7. Перегонка и возгонка

Перегонка малых количеств жидкости и возгонка (сублимация) крупинок вещества подчиняются тем же закономерностям, что и аналогичные процессы с использованием больших объемов жидкостей и масс твердых веществ (см. разд. 7.6 и 8.4). Отличие заключается только в необходимости применения миниатюрных приборов с более надежным соединением их узлов во избежание потерь вещества и преимущественном использовании термопар и термисторов для контроля за температурой процессов.

Перегонка высококипящих жидкостей (выше 80 – 100 °С при 10 – 15 торр, или 1,3 – 2,0 кПа) осуществляется в микроколбах *1* (рис. 317,*а*) с "воротником" *2*. В таком приборе можно переводить в конденсат от 50 мг до 2 – 3 г жидкости. Пар в приборе преодолевает до охлаждающей поверхности *3* очень короткое расстояние, а конденсат не размазывается по большой площади и собирается в воротнике *2*. Трубка *4* соединяет прибор с вакуумом. Равномерному кипению жидкости способствует небольшой тампон из стеклянной ваты на дне колбы *1*. Емкость колбы должна быть в три раза больше емкости воротника. Чтобы заполнить колбу перегоняемой жидкостью, сначала удаляют пробку с термометром *5*, затем в цилиндрическую часть *3* колбы вводят длинный конец баллончика с жидкостью (до воротника, чуть ниже отверстия колбы) и нагреванием баллончика переливают жидкость.

Для перегонки колбу помещают в небольшую жидкостную баню, температура в которой поддерживается на 20 – 30 °С выше температуры кипения перегоняемой жидкости. Вакуум при перегонке увеличивают постепенно, иначе возможен переброс жидкости из колбы в воротник. Термометр *5* – укороченный темометр Аншютца с возможно меньшим ртутным резервуаром. Если жидкости меньше 100 мг, то перегонку проводят с использованием термопары или термистора (см. разд. 5.5 и 5.6). Разделительная способность такого прибора очень мала.

Перегонка жидкости объемом 1 – 5 мл возможна в приборе, состоящем из пробирки *2* (рис. 317,*б*), воздушного конденсатора *4* и микропробирки *5*. Капилляры *1* предотвращают вскипание перегоняемой жидкости, а термометр *3* контролирует температуру пара.



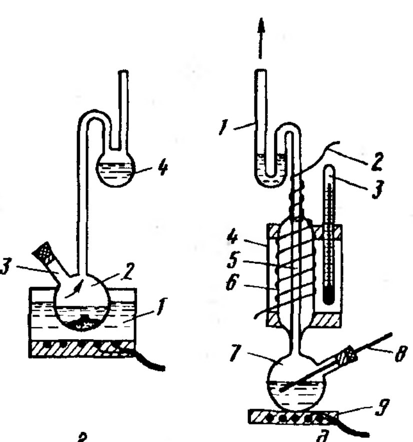


Рис. 317. Микродистилляторы с "воротником" (*а*), с воздушным холодильником (*б*), с колбой Вюрца (*в*), с вертикальной трубкой (*г*) и с капиллярной колонкой (*д*):

д: *1* – конденсатор; *2* – нихромовая проволока; *3* - термометр; *4* – теплоизолирующая рубашка; *5* – колонка; *6* – вакуумная рубашка; *7* – колба; *8* – капилляр; *9* – электронагреватель

Перегонку 10 – 15 мл жидкости проводят, используя микроколбу Вюрца *2* (рис. 317,*в*). Конденсат собирают в приемнике *5*, снабженном пальчиковым холодильником *4*. Пробка приемника имеет прорезь для сообщения с атмосферой. Нагревают колбу пламенем микрогорелки (см. рис. 305), передвигая его под колбой так, чтобы пар поднимался очень медленно и столбик ртути термометра *1* достиг отводной трубки до начала образования конденсата. К концу перегонки во избежание перегрева жидкости скорость получения конденсата доводят до 0,2 – 0,3 мл/мин. Тампон *3* из стеклянной ваты предотвращает вскипание жидкости.

Фракционная перегонка. Если в приборе с колбой Вюрца (рис. 317,*в*) заменить приемник *5* на алонж *6* с микропробиркой *7*, то можно проводить фракционную перегонку, отбирая порции

конденсата. Расстояние между стенкой алонжа-холодильника и стенкой пальчикового холодильника *4* не должно быть более 2 мм.

Для фракционной перегонки 3 – 8 мл жидкости применяют колбу *2* (рис. 317,*г*) с вертикальной трубкой, имеющей на конце шарик-приемник жидкости *4*. Емкость колбы около 10 – 12 мл. Колбу нагревают в жидкостной бане *1*. Боковая трубка *3* служит для ввода перегоняемой жидкости, а вертикальная является дефлегматором (см. рис. 162). Шарик *4* при перегонке охлаждают куском мокрой фильтровальной бумаги. Полученный конденсат отбирают из шарика при помощи баллончика и подвергают повторной фракционной перегонке уже в трубках Эмиха или Мортона (см. ниже).

Ректификацию 0,5 – 1,5 мл жидкости в вакууме и при атмосферном давлении осуществляют в микроколонке *5* (рис. 317,*д*). Длина ее составляет 100 мм при диаметре 4 мм. Наружный диаметр изолирующей вакуумной рубашки *6* равен 12 мм, а внутренний диаметр конденсатора *1* – 5 мм. Через него колонку присоединяют к вакууму. Конденсат отбирают при помощи баллончика.

Капиллярная перегонка. Перегонку 0,05 – 0,2 мл (1 – 4 капли) жидкости проводят в *трубках Эмиха* (рис. 318,*а*), представляющих собой узкую пробирку *1* диаметром 4 – 6 мм, длиной 50 – 60 мм. В середине пробирки имеются одно или два небольших расширения, а к запаянному концу приварена короткая палочка *2*, вставленная с небольшим зазором в узкую металлическую трубку *3*. На дно пробирки помещают немного растертой стеклянной ваты и 1 – 3 капли перегоняемой жидкости. Перед перегонкой пробирку *1* центрифугируют, чтобы вся жидкость попала на дно и заполнила все промежутки в стеклянной вате.

Металлическую трубку *3* нагревают либо в жидкостной бане, либо в металлическом блоке, либо на микрогорелке *4*. В любом случае трубку *3* с пробиркой *1* держат под углом 45°, постоянно вращая, пока в суженном месте не появится первая микрокапля. После этого нагревание прекращают, трубку с пробиркой кладут горизонтально на асбестовый лист и отбирают конденсат баллончиком для определения температуры кипения отогнанной фракции. Остаток капли сбрасывают на дно пробирки, снова ее центрифугируют и повторяют перегонку до прекращения испарения жидкости. Таким образом можно получить несколько фракций конденсата и определить их температуры кипения.

Модификацией трубки Эмиха является *трубка Мортона* *1* (рис. 318,*б*). Она имеет длину 60 – 70 мм и диаметр 1,5 – 2,0 мм. Трубка сужена в верхней части до 0,2 мм на расстоянии 20 мм от верхнего конца. Внизу трубка раздута в небольшой шарик *5*.

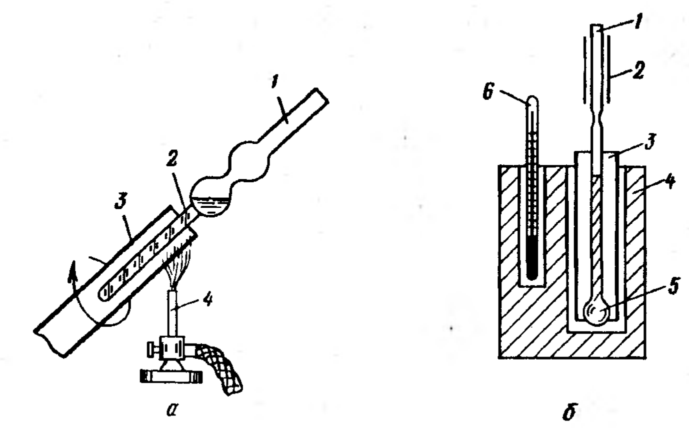


Рис. 318. Трубки Эмиха (*а*) и Мортона (*б*)

Трубку заполняют мелко растертой стеклянной ватой. Одну-три капли перегоняемой жидкости помещают в трубку центрифугированием. Затем трубку погружают в асбестовый патрон *3* металлического блока *4* с контрольным термометром *6*. Часть трубки выше сужения обматывают полоской *2* фильтровальной бумаги, смоченной водой и действующей как холодильник. Металлический блок медленно нагревают, пока в суженном месте трубки не появится первая микрокапля. Ее засасывают баллончиком и определяют температуру кипения по Сиволобову (см. разд. 8.7). Остаток капли центрифугированием переводят на дно трубки и вновь ее нагревают. Так удается одну каплю жидкости разделить почти на 10 фракций.

Эмих Фридрих Петер (1860 – 1940) – австрийский химик-аналитик, один из создателей количественного микрохимического анализа.

Мортон Эвери (1892 – 1970) – американский химик-органик.

Перегонка микроколичеств вещества с водяным паром. Подробности технического исполнения этого метода рассмотрены в разд. 8.4 для больших объемов жидкости.

В приборе Поцци – Эскота (рис. 319,*а*) генератором пара является колба *2*. Водяной пар через отверстие *4* и связанную с ним трубку проходит через жидкость, находящуюся в шарообразном сосуде *3* и уносит из нее целевые компоненты. В делительной воронке *6* удаленная жидкость и вода разделяются на две фазы. Отросток *5* служит для добавления воды, нагреваемой плиткой *1*.

В приборе Черониса (рис. 319,*б*) парогенератором служит колба *2*, а перегоняемая жидкость находится в пробирке *4*, из которой вместе с водяным паром уносится в приемник *6*, снабжен-

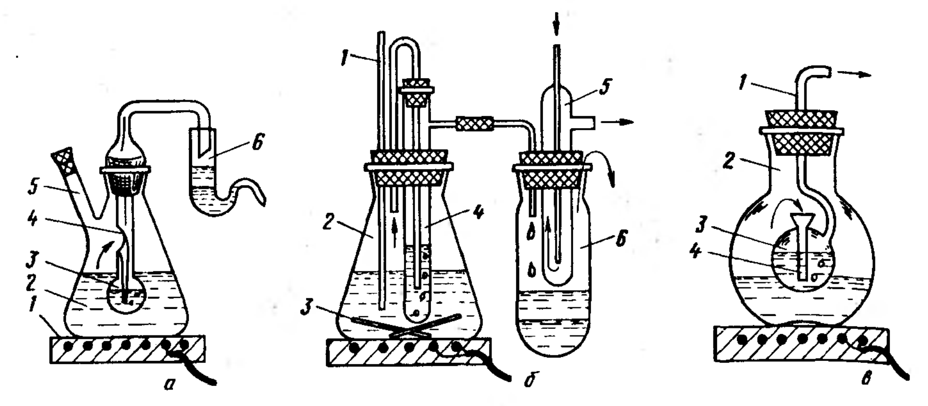


Рис. 319. Паровые микродистилляторы Поцци – Эскота (*а*), Черониса (*б*) и Золтиса (*в*)

ный пальчиковым холодильником *5*. Трубка *1* служит для выравнивания давлений вне и внутри колбы *2*. Для этой же цели в пробке приемника *6* делают прорезь. Капилляры *3* обеспечивают равномерное кипение воды.

Прибор Золтиса (рис. 319,*в*) мало чем отличается от предыдущих. Перегоняемая жидкость находится в шарике *3*, имеющем отводную трубку *1*, к которой присоединяют любой приемник двух жидких фаз. Водяной пар из колбы *2* попадает в шарик *3* через воронку *4*.

Возгонку (сублимацию) 1 – 2 г вещества осуществляют в вакууме с помощью приборов, изображенных на рис. 320.

В пробирочном сублиматоре 4 (рис. 320,*а*) десублимат *3* кристаллизуется на пальчиковом холодильнике *1*. Возгоняющееся вещество *5* помещают на дно пробирки, которую нагревают либо в жидкостной бане, либо пламенем микрогорелки. Трубка *2* связывает пробирку с атмосферой.

В *сублиматоре с охлаждающим патроном 1* (рис. 320,*б*) головка патрона пришлифована к пробирке *4* и имеет отверстия для сообщения с вакуумом через трубку *2*. Возгоняемое вещество *5* находится в углубленной части пробирки. В таком приборе десублимат *3* при снятии не загрязняется смазкой шлифа.

Возгонку 10 мг тщательно растертого неизвестного вещества в приведенных выше приборах проводят следующим образом. Вещество *5* помещают на дно пробирки *4*. Нагревание ведут в неглубокой жидкостной бане, погружая пробирку на 5 – 6 мм. Создают вакуум порядка 5 – 20 торр (650 – 2700 Па). Температуру в бане постепенно повышают до 45 – 50 °С и держат на этом уровне около 30 мин. Если на нижней части холодильника не образуется даже легкой пленки десублимата *3*, температуру по-

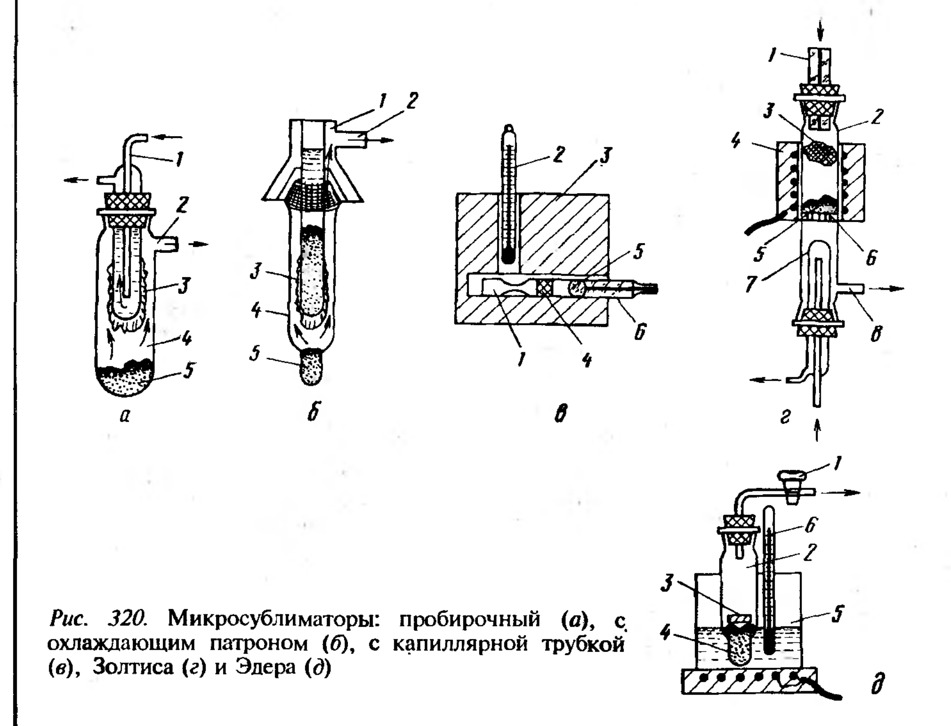


Рис. 320. Микросублиматоры: пробирочный (*а*), с охлаждающим патроном (*б*), с капиллярной трубкой (*в*), Золтиса (*г*) и Эдера (*д*)

вышают последовательно на 10 – 15 °С. При каждой новой температуре вещество выдерживают 30 мин до возможного появления налета десублимата. После образования около 1 мг десублимата откачку воздуха постепенно прекращают и часть кристаллов *3* с холодильника счищают острым краем микрошпателя на предметное стекло для изучения под микроскопом и определения температуры плавления. Холодильник обмывают тонкой струей растворителя на часовое стекло для выпаривания. Затем возгонку повторяют, получая и исследуя остальные фракции десублимата до установления природы возгоняемого вещества.

Сублимацию 10 – 100 мг известного вещества для его очистки проводят в трубке *1* (рис. 320,*в*) с капиллярным концом *6*, помещенной в металлический блок *3* с электрообогревом. В месте перехода трубки в капилляр располагают тампон *5* из чистого прокаленного асбеста. После внесения вещества *4* трубку запаивают в месте сужения. При нагревании трубки вещество возгоняется в капилляр, который затем отрезают и запаивают для последующего анализа вещества или определения его температуры плавления. Температуру блока *3* регулируют по показанию термометра *2*.

Возгонку небольшого количества вещества в токе инертного газа проводят в *приборе Золтиса* (рис. 320,*г*). Прибор состоит из стеклянной трубки *2* длиной 100 – 140 мм и диаметром 10 – 12 мм с впаянной пористой стеклянной пластинкой *6*. На эту пластинку помещают 5 – 30 мг вещества *5*, а сверху вставляют тампон *3* из прокаленного асбеста (см. разд. 1.5) для защиты вещества от аэрозоля, поступающего с инертным газом через капилляр *1*. Трубку *2* нагревают в трубчатой печи *4*. Струя инертного газа должна быть такой, чтобы не допустить диффузии пара вещества через асбестовый тампон. Обычно расход газа поддерживают на уровне 50 – 100 мл/мин. Трубка *8* служит для выхода инертного газа. Десублимат снимают с пальчикового холодильника *7*.

Для возгонки вещества в вакууме используют простой прибор *Эдера* (рис. 320,*д*). Пробирка *2* имеет в нижней части выступ длиной 10 мм и диаметром 3 – 4 мм для помещения сухого тонко растертого возгоняемого вещества *4*. При возгонке десублимат оседает на круглой стеклянной пластинке *3*, лежащей на слое стеклянной ваты выше уровня жидкости в бане *5*. По окончании возгонки пластинку извлекают и десублимат счищают шпателем. Пробирку нагревают в жидкостной бане *5* с термометром *6*, а вакуум перекрывают краном *1*.

13.8. Экстракция

Выбор прибора для экстракции микроколичеств вещества из жидкой фазы определяется в первую очередь его массой. Наиболее простым прибором является *делительная воронка Горбаха* (рис. 321,*а*), называемая еще "аистов клюв". Ее вместимость 2 – 4 мл, длина 50 – 70 мм. После засасывания раствора и экстрагента воронку встряхивают, закрыв пальцем верхнее отверстие капилляра. Для того чтобы слить более тяжелую жидкость, воронку держат вертикально, если же хотят удалить из нее более легкую жидкость, то держат наклонно.

Для извлечения примесей из нескольких капель жидкости применяют простой капилляр. Капли жидкости всасывают в капилляр соответствующей длины, затем им же набирают экстрагент. Оба конца капилляра запаивают, и жидкости центрифугируют, чтобы тяжелая жидкость проходила через легкую. Эту операцию повторяют несколько раз, переворачивая капилляр. Для разделения слоев жидкостей капилляр разрезают по поверхности раздела, либо отрезают концы и, наблюдая в лупу за поверхностью раздела, выталкивают необходимую жидкость избыточным давлением.

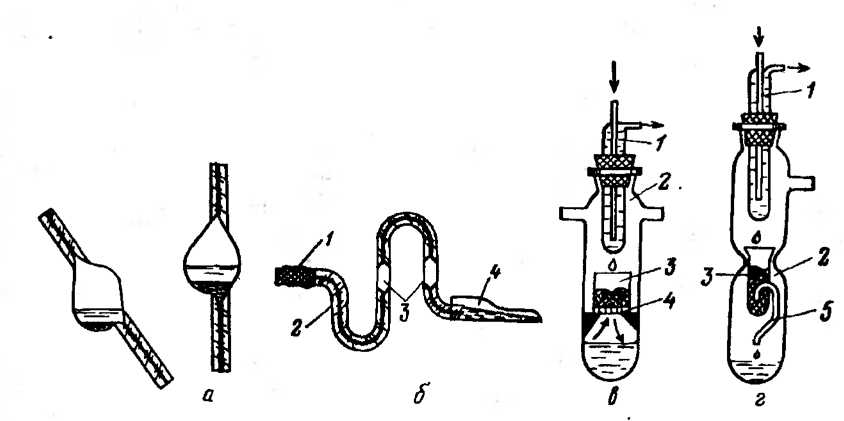


Рис. 321. Микроэкстракторы: Горбаха (*а*), капиллярный (*б*), Вазицкого (*в*) и Колгрейва (*г*)

Капиллярный экстрактор 2 с расширениями *3* (рис. 321,*б*) работает по принципу однократного экстрактора и может быть использован при работе с растворителями как тяжелее, так и легче воды. Им засасывают из микропробирки *4* каплю очищаемой жидкости, а затем каплю экстрагента. Перемешивание осуществляют вращением капилляра вокруг горизонтальной оси. Слои жидкости извлекают, создавая избыточное давление небольшим отрезком резиновой трубки *1*. Расширения *3* позволяют контролировать движение разделяемых фаз и последовательно удалять их из экстрактора.

Для экстракции поверхностных примесей с тщательно растертой твердой фазы применяют *приборы Вазицкого* (рис. 321,*в*) и *Колгрейва* (рис. 321,*г*), принцип работы которых тот же, что и аппарата Сокслета (см. рис. 223). В том и другом приборе твердую фазу помещают в стакан *3* либо с перфорированным дном *4*, либо с сифоном *5* и через слой этой фазы пропускают конденсат растворителя-экстрагента с пальчикового холодильника *1*. На дне сосуда *2* кипит подогреваемый растворитель.

В приборе Геттериха (рис. 322,*а*) роль холодильника выполняет трубка *1*, из которой конденсат стекает в стакан *3* с веществом, находящимся на пористой пластинке *4*, под которой кипит растворитель *5*. Механизм работы прибора понятен из рисунка.

Для экстракции примесей из объемов жидкости в 1 мл применяют *прибор Кирка* (рис. 322,*б*). Жидкость и растворитель примесей помещают в пробирку *5* и при помощи вакуума через трубку *2* и трехходовой кран *4* переводят в сосуд *3* для экстракции. Через трубку *1* с капиллярным концом продувают воздух

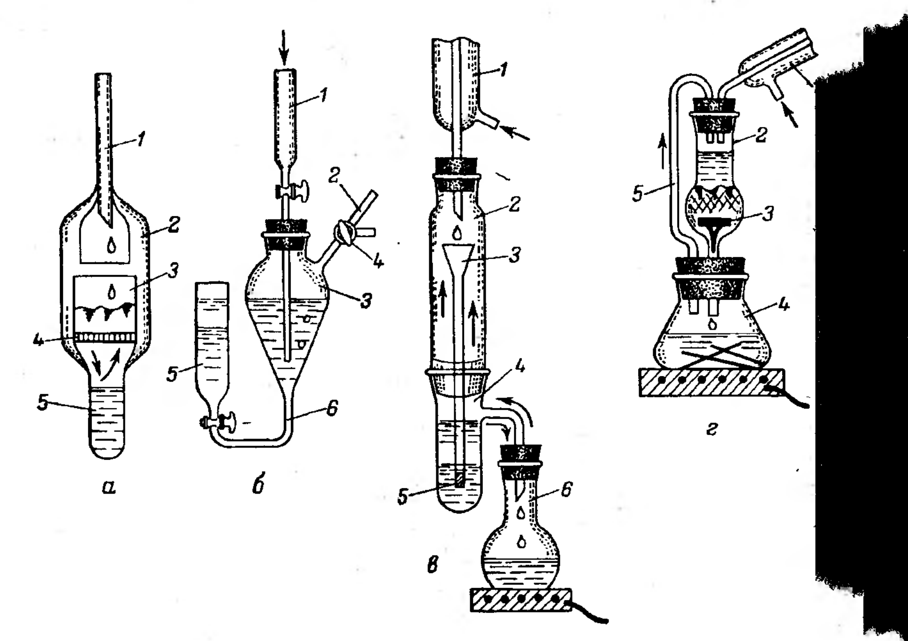


Рис. 322. Микроэкстракторы Геттериха (*а*), Кирка (*б*), Фридриха (*в*) и Баренштейна (*г*)

для перемешивания жидких фаз, затем трехходовой кран перекрывают. После расслаивания жидкостей тяжелую фракцию выдавливают в пробирку *5* при помощи резиновой груши, надетой на один из отростков трехходового крана. Перемещение тяжелой фракции прекращают, как только граница раздела фаз окажется у нижнего края капилляра трубки *1* (капиллярной пипетки). Кран пробирки *5* закрывают и открывают кран трубки *1*, после чего легкую фракцию жидкости перегоняют в нее при помощи резиновой груши, присоединенной к трехходовому крану, и закрывают кран трубки *1*. Добавляют новую порцию экстрагента в пробирку *5* к тяжелой фракции и процесс повторяют. По окончании экстракции весь растворитель с извлеченными примесями собирают в трубку *1*, которую затем вынимают из прибора и переносят в сосуд для регенерации.

Экстрактор Фридриха (рис. 322,*в*) применяют для непрерывного извлечения примесей из тяжелой жидкости более легким растворителем, кипящим в колбе *6*. Пар проходит сосуд *2* и попадает в холодильник *1*. Конденсат из холодильника стекает в воронку *3* с длинной ножкой, оканчивающейся пористым стеклянным патроном *5*, через который растворитель в виде мельчайших капель выбрасывается в слой тяжелой жидкости, находящейся в сосуде *4*, проходит его, извлекая на своем пути примеси, и попадает затем в колбу *6* для регенерации.

Если растворителя не более 20 мл, а твердой фазы 1 – 5 г, используют *экстрактор Барренштейна* (рис. 322,*г*). Конденсат растворителя из холодильника *1* стекает в сосуд *2*, в котором над стеклянным "гвоздем" *3* находится слой очищаемого вещества. Проходя этот слой растворитель извлекает примеси, находящиеся на поверхности твердых частиц. В колбе *4* идет регенерация растворителя – его пар снова попадает по трубке *5* в холодильник *1*.

13.9. Определение температур плавления и кипения

Определение температур плавления небольших количеств твердой фазы капиллярным методом рассмотрено в разд. 7.8 (рис. 145 и 146), а температур кипения жидкостей – в разд. 8.7, где приведен на рис. 174,*б* прибор Сиволобова. В том и другом случаях для определения этих физических констант требуется всего 20 – 50 мг вещества. Ниже рассмотрена другая лабораторная техника.

Определение температур плавления вещества под микроскопом происходит с применением специальных блоков нагревания. Рассмотрим схемы наиболее типичных из них.

Самый *простой блок* (*нагревательный столик*) применяют для определения температуры плавления вещества в интервале 30 – 200 °С. Электронагревателем служит медное кольцо *6* (рис. 323,*а*), на котором расположен плоский стеклянный сосуд *3* с прозрачным силиконовым маслом. В центре верхней поверхности сосуда находится углубление для размещения нескольких кристалликов вещества, закрытое сверху покровным стеклом *2*. В сосуд введена термопара *4*, откалиброванная в данном блоке по реперным веществам (см. разд. 5.6). Медное кольцо теплоизолировано от столика микроскопа *7* асбестовой прокладкой *5*.

Температуру плавления вещества отмечают в тот момент, когда грани и углы кристаллов, рассматриваемые в микроскоп *1*, начинают расплываться и появляются первые микрокапли жидкой фазы.

Блок с теплоизоляционной камерой 3 (рис. 323,*б*) имеет два покровных стекла *6*, между которыми располагают кристаллы вещества *7* и спай термопары *5*, изготовленной из тонкой проволоки диаметром 0,10 – 0,15 мм. Место спая и вещество находятся в поле зрения исследователя (микроскоп *1*). Зазор между покровными стеклами составляет всего 0,2 мм. Сверху и снизу покровных стекол располагают электронагреватели *4* либо в ви-

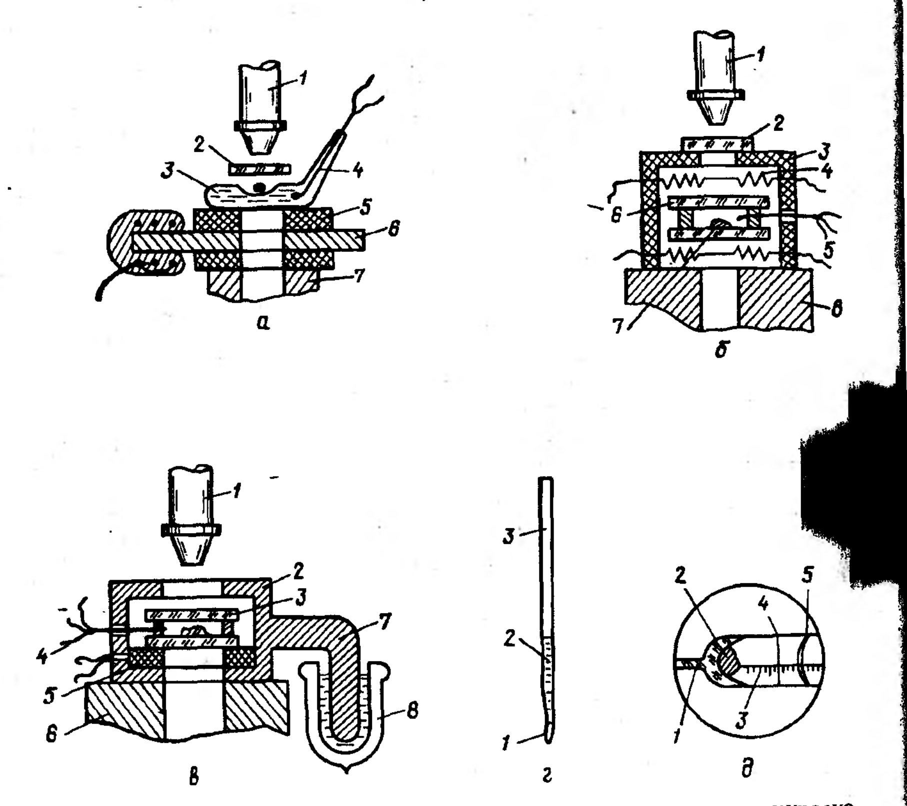


Рис. 323. Блоки для определения температур плавления веществ под микроскопом (*а – в*). Капилляр Эмиха (*г*) и капилляр для определения плотности вещества (*д*)

де медных колец, имеющих по бокам отростки с нихромовой спиралью, либо в виде кольцевой кварцевой трубки с такой же спиралью. В интервале предполагаемой температуры плавления вещества скорость нагрева снижают до 4 – 6 °С/мин.

Температуру плавления веществ ниже 0 °С определяют под микроскопом *1*, предметный столик *6* которого оборудован медным плоским блоком *2* (рис. 323,*в*), соединенным толстым медным стержнем *7* с сосудом Дьюара *8* с жидким азотом. Запотевание предметных стекол *3* устраняют смазыванием их глицерином или нанесением тонкого слоя желатина. Зазор между предметными стеклами герметизируют смесью вазелина с парафином или другими замазками (см. разд. 1.7). Нижнее предметное стекло нагревают медным кольцом *5*, снабженным электронагревательной спиралью, а температуру контролируют термопарой *4*.

Температуру кипения жидкости (0,1 – 2,0 мл) определяют при помощи капилляра Эмиха (рис. 323,*г*). Конец трубки *3* диаметром 0,5 – 1,0 мм вытягивают в капилляр диаметром около 0,1 мм и длиной 10 – 15 мм. Обрезают его конец, полученной таким способом микропипеткой касаются капли жидкости, которая тотчас же заполняет капилляр. Конец капилляра быстро запаивают в пламени микрогорелки так, чтобы под жидкостью *2* остался маленький пузырек воздуха *1*. Приготовленный капилляр прикрепляют к термометру и погружают вместе с ним в жидкостную баню. В качестве бани удобно использовать химический стакан полностью обернутый асбестом, в котором с противоположных сторон прорезаны два окошка для наблюдения за пузырьком воздуха при помощи лупы или микроскопа.

При медленном нагревании бани пузырек поднимается и достигает уровня жидкости в бане в тот момент, когда термометр показывает тепературу кипения жидкости, находящейся в капилляре. При первых признаках движения пузырька или столбика жидкости вверх нагревание бани прекращают. Для проверки полученного значения температуры кипения баню охлаждают на 10 – 15 °С и снова медленно нагревают. В полученное значение температуры кипения вводят поправку на атмосферное давление (см. разд. 8.7).

Гарсиа предложил обходиться без пузырька воздуха. По его методу жидкость в капилляр вносят баллончиком и переводят ее в запаянную часть капилляра центрифугированием. Затем капилляр, прикрепленный к термометру, погружают в баню, которую медленно нагревают до тех пор, пока на открытом конце капилляра не образуется капля жидкости, после чего нагревание прекращают, чтобы капля затянулась в капилляр.

Температура, при которой мениск жидкости в капилляре совпадает с уровнем жидкости в бане, принимают за температуру кипения жидкости, введенной в капилляр. В этом методе пространство ниже капли полностью заполнено паром жидкости, что более приближается к условиям равновесия между паром и жидкостью, чем в присутствии воздуха.

13.10. Определение плотности

Определение плотности малых количеств твердых и жидких веществ проводят преимущественно двумя методами: методом смещения мениска в капилляре и флотационным методом. Обычный пикнометрический метод определения плотности не может быть применен из-за больших ошибок, связанных с влиянием поверхностного натяжения при измерении объемов небольших (5 – 10 мг) масс вещества.

Метод смещения мениска в капилляре для определения плотности твердого вещества применяют в тех случаях, когда по тем или иным причинам нельзя использовать флотационный метод.

Перед началом измерения вытягивают серию узких тонкостенных капилляров (см. разд. 1.1), внутренний диаметр которых чуть больше размера крупинки исследуемого вещества. Полученные капилляры проверяют под микроскопом, снабженным окулярным микрометром, на цилиндричность. Отбирают капилляры с круглым сечением и измеряют их диаметр на расстоянии 5 – 10 мм от заплавленного конца. В этом интервале диаметр должен быть одинаков. На отобранном капилляре на расстоянии 2 – 3 мм от заплавленного конца наносят с помощью алмаза царапину *4* (рис. 323,*д*). Крупинку исследуемого вещества взвешивают на весах Сальвиони (см. рис. 73,*в*), Фольмера (см. рис. 73,*г*) или Цейтена (см. рис. 73,*д*). Затем в капилляр набирают жидкость, не растворяющую образец и не взаимодействующую с ним, в количестве, достаточном для образования в капилляре столбика высотой 3 – 4 мм. С помощью центрифуги опускают столбик жидкости к заплавленному концу *1* капилляра. После центрифугирования мениск жидкости *5* должен быть расположен вблизи метки *4*. Измеряют расстояние мениска от метки окулярным микрометром микроскопа. Взвешенную крупинку *2* вносят в капилляр и центрифугированием опускают ее к заплавленному концу. Вновь измеряют расстояние между мениском и меткой. Зная диаметр капилляра, а следовательно, и его сечение, а также смещение мениска, вычисляют объем крупинки вещества. По ее массе и объему находят плотность вещества.

Погрешность определения смещения мениска составляет не более 5%, а погрешность определения плотности вещества этим методом может достигать 10% из-за отклонения сечения капилляра от правильного круга.

Флотационный метод определения плотности состоит из следующих операций. Пробирку длиной 50 мм и диаметром 8 мм наполняют на 1/3 объема жидкостью, плотность которой намного больше или меньше плотности исследуемого вещества и с ним не взаимодействует, а также практически не растворяет вещество (проверяют опытным путем). В табл. 44 приведен перечень наиболее часто используемых флотационных жидкостей.

Затем в пробирку опускают несколько частиц грубого порошка или каплю исследуемой жидкости. В зависимости от того, всплывет частица или потонет, добавляют небольшими порциями соответственно более тяжелую или более легкую флотационные жидкости, каждый раз тщательно перемешивая смесь вручную небольшой стеклянной мешалкой (см. рис. 308,*а*). Мешалку погружают до дна пробирки и вращают большим и указательным пальцами. Если плотность жидкой флотационной смеси оказывается точно равной плотности частицы, то она будет находиться во флотационном равновесии – не всплывать и не тонуть. Такое равновесие считается достигнутым, когда отдельные частицы тонут, но большее их число медленно всплывает. В процессе измерения плотности температура флотационной жидкости не должна изменяться. Поэтому пробирку помещают в химический стакан с термометром, а находящаяся в нем вода должна непрерывно циркулировать через термостат. Пробирка же между перемешиваниями должна быть закрыта пришлифованной пробкой.

После установления флотационного равновесия отбирают часть флотационной жидкости и пикнометрическим или гидростатическим методами (см. разд. 4.6) определяют ее плотность, которая и будет плотностью исследуемого вещества.

Таблица 44. **Флотационные жидкости**

Жидкость	Плотность, г/см^3, 20 °C	Температура кипения, °C	Жидкость	Плотность, г/см^3, 20 °C	Температура кипения, °C
Тетрабромметан CBr_4	3,42	189,5 (с разл.)	Нитробензол $C_6H_5NO_2$	1,2082	210,8
Метилениодид CH_2I_2	3,325	181 (с разл.)	Хлорбензол C_6H_5Cl	1,1063	131,6
Тетрабромэтан $C_2H_2Br_4$	2,964	151 (54 торр)	Дибутилфталат $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	1,045	340 (с разл.)
Бромоформ $CHBr_3$	2,8919	149,6	*о*-Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$	0,8802	144,4
Иодбензол C_6H_5I	1,824	188,6	Бензол C_6H_6	0,879	80,1
Бромбензол C_6H_5Br	1,4951	156,1	Толуол $C_6H_5CH_3$	0,8669	110,6
1-Хлорнафталин C_6H_7Cl	1,1938	259,3			

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Черонис Н. Микро- и полумикрометоды органической химии. М.: Издатинлит, 1960.

Лабораторная техника органической химии/Под ред. Б. Кейла. М.: Мир, 1966.

Лукс Г. Экспериментальные методы в неорганической химии. М.: Мир, 1965.

Берлин А.Я. Техника лабораторных работ в органической химии. М.: Химия, 1973.

ЛАБОРАТОРНАЯ ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНИКА

Фотохимические реакции широко применяют в препаративной органической химии и в меньшей мере – в неорганической из-за слабого поглощения неорганическими соединениями видимого света и ультрафиолетового излучения.

Фотохимические реакции – это химические превращения молекул под действием излучения определенной энергии. Большинство таких реакций принадлежат к многостадийным процессам, начинающимся с поглощения фотона молекулой. Фотохимические превращения будут происходить только в том случае, если свет поглощается веществом. В этом суть *первого закона фотохимии*, открытого в 1817 г. Гротгусом.

Гротгус Кристиан Иоган Дитрих (1785 – 1822) – немецкий физик и химик.

Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн: каждая молекула, участвующая в первичной химической реакции, идущей под действием света, поглощает один квант энергии (один фотон), который и вызывает реакцию.

Штарк Йоханнес (1874 – 1957) – немецкий физик, лауреат Нобелевской премии.

Эйнштейн Альберт (1879 – 1955) – немецкий физик-теоретик, разработавший общую теорию относительности, лауреат Нобелевской премии.

При воздействии фотонов с энергией $h\nu$ на вещество происходит возбуждение молекул, их фотодиссоциация с образованием атомов, радикалов и даже радикал-ионов. Затем протекают химические превращения этих первичных продуктов фотохимических реакций.

Важнейшей характеристикой таких реакций является квантовый выход φ, равный отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов. В идеальном случае поглощение одного фотона вызывает превращение одной молекулы ($\varphi = 1$). Если же $\varphi > 1$, то это означает, что первичная фотохимическая реакция дает начало экзотермической цепной реакции.

Часто действие света носит лишь каталитический характер. Например, при облучении ультрафиолетовым светом водного раствора $CrSO_4$ выделяется водород, а при облучении светом водного раствора $Ce(ClO_4)_4$ – кислород.

14.1. Источники света

Для фотохимического синтеза требуются источники света с высокой интенсивностью излучения, поглощаемого реагирующими веществами. Выбор источников излучения определяется прежде всего спектром поглощения вступающих в реакцию веществ. В

фотохимических реакторах широко используют вольфрамогалогенные, ртутные, ксеноновые, натриевые лампы, а также вакуумные безэлектродные лампы.

Вольфрамогалогенные лампы накаливания и инфракрасные рефлекторные вольфрамогалогенные лампы – наиболее удобные источники излучения для фотохимических реакций галогенирования. Такие лампы содержат в своей колбе небольшое количество иода или брома. Галоген взаимодействует с испаряющимся с нити накаливания вольфрамом, но образующиеся галогениды вольфрама разлагаются на этой нити, восстанавливая ее толщину. Рабочая температура вольфрамовой нити накаливания достигает 2200 – 3000 °С, а ее излучение имеет непрерывный спектр от 200 до 2000 нм с максимумом, приходящимся на 700 – 800 нм. В этом интервале лампа излучает 2 – 5 моль фотонов/ч. Если лампа имеет кварцевую колбу, то значительная часть лучистой энергии отвечает диапазону длин волн 200 – 300 нм.

Ртутные лампы – один из наиболее широко применяемых источников УФ- и видимого света. Они выпускаются трех типов: лампы низкого давления, или “резонансные лампы”, лампы среднего и высокого давлений.

Ртутные лампы низкого давления работают при комнатной температуре и давлении пара ртути в колбе лампы порядка 10^{-3} торр (0,1 Па). Испускаемый ими свет преимущественно имеет длину волны 253,7 нм. Если колба лампы кварцевая, то в спектре излучения появляется полоса при 184,9 нм. Колба или трубка лампы содержит небольшое точно отмеренное количество ртути и аргон. При включении лампы вначале зажигается аргоновая дуга между стартовым и основным электродами, а затем по мере испарения ртути зажигается и ртутная дуга, а стартовая гаснет. Процесс зажигания ртутной дуги длится 5 – 7 мин в зависимости от температуры окружающей среды.

Интенсивность потока фотонов у ртутной лампы низкого давления при 253,7 нм составляет 10^{18} фотонов/с. Для питания лампы нельзя использовать напряжение непосредственно от низкоомного источника, так как лампа не будет зажигаться, а ее электроды начнут разрушаться. Для стабильной работы лампы и сохранности электродов включают последовательно с лампой большое омическое сопротивление, а если используют переменный ток, то катушку индуктивности или конденсатор.

Спектр излучения ртутных ламп среднего давления имеет много линий высокой интенсивности, но интенсивность линии 253,7 нм резко уменьшается. Эти лампы снабжены, как и остальные ртутные лампы, стартовым сопротивлением *5* (рис. 324,*а*). После того как лампа включена в цепь между стартовым электродом *4* и основным электродом *1* включают стартовое на-

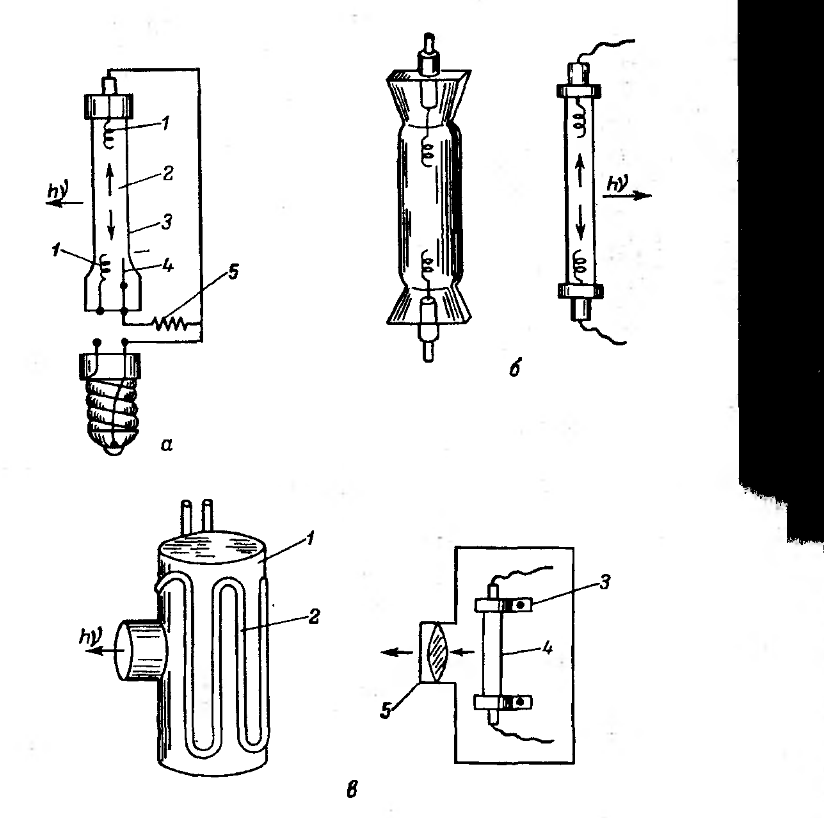


Рис. 324. Схема ртутной лампы среднего давления (*а*), внешний вид лампы (*б*) и кожух охлаждения (*в*):

в: *1* – латунный кожух; *2* – медные трубки; *3* – держатели лампы; *4* – лампа; *5* – выходное окно

пряжение, зажигающее аргоновую дугу между электродами *4* и *1*. Энергия, выделяющаяся в форме теплоты при горении аргоновой дуги, вызывает испарение ртути и уменьшение сопротивления между основными электродами *1*. Когда это сопротивление падает до нужного значения, вспыхивает ртутная дуга *2*. Испарение ртути еще более увеличивается, вся ртуть переходит в пар, и лампа *3* начинает гореть в стационарном режиме.

Внешний вид ртутных ламп среднего давления приведен на рис. 324,*б*. Трубки *4* этих ламп размещают в охлаждаемом снаружи латунном кожухе *1* (рис. 324,*в*), имеющем припаянные снаружи медные трубки *2* для охлаждающей воды. Кожух открыт сверху и снизу, а внутри него располагают термометр (на рисунке не показан) для контроля за температурным режимом работы лампы. Для удаления из кожуха образующегося озона,

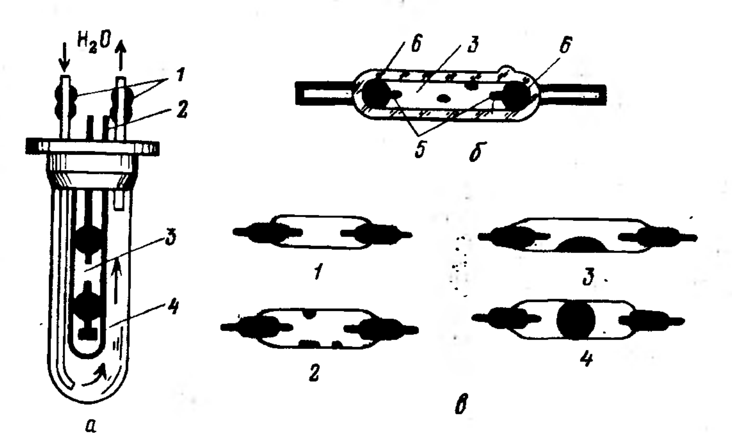


Рис. 325. Ртутные лампы высокого давления с водяным (*а*) и воздушным (*б*) охлаждением. Распределение ртути в лампе (*в*):

а, б: *1* – штуцеры; *2* – электрические контакты; *3* – лампа; *4* – охлаждающая рубашка; *5* – электроды; *6* – ртуть

сильно поглощающего свет в УФ-области, через него пропускают поток воздуха от небольшого вентилятора (на рисунке не показан).

Кварцевой трубки лампы не следует касаться руками. Жир от пальцев, сгорая на поверхности стекла, уменьшает пропускание света. Грязную поверхность трубки промывают CCl_4 или C_2H_5OH и высушивают фильтровальной бумагой.

Наиболее интенсивным источником УФ-излучения является ртутная лампа высокого давления (рис. 325,*а*). Давление внутри капилляра лампы достигает 100 – 400 атм. Спектр излучения этих ламп близок к сплошному. В связи с тем, что лампы работают при высоких температурах, их непрерывно охлаждают. Минимальный поток воды, потребляемый лампой мощностью 500 – 1000 Вт, составляет 3,5 –4,0 л/мин. Ртутная лампа высокого давления (рис. 325, *б*) представляет собой кварцевый толстостенный капилляр *3*, с обоих концов которого расположены электроды *5*, погруженные в ртуть *6*.

Запускать лампы следует в горизонтальном положении, но гореть они будут при любом наклоне. Распределение ртути в лампе очень важно для ее долгосрочной работы. Единственно правильным распределением ртути в капилляре является такое, при котором ее количество у обоих электродов одинаково (рис. 325,*в*, позиция *1*), причем электроды лишь чуть-чуть выступают над поверхностью ртути. Если же в средней части капилляра есть несколько маленьких капель ртути (рис. 325,*в*, позиция *2*), то лампу можно еще зажечь и пользоваться ею. Когда капля

ртути в средней части капилляра велика и даже его перекрывае (рис. 325,*в*, позиции *3* и *4*), то зажечь лампу практически невозможно. Ртуть в этом случае следует перераспределить. Для этого лампу вынимают из охлаждающей рубашки и встряхивают так, чтобы вся ртуть собралась возле ближайшего к оторванной капле конца капилляра. Затем его кладут на ладонь и легким постукиванием по его поверхности добиваются отрыва от капли ртути нескольких маленьких капель, скатывающихся к электроду с небольшим количеством ртути. Эту операцию продолжают до тех пор, пока ртуть не распределится равномерно.

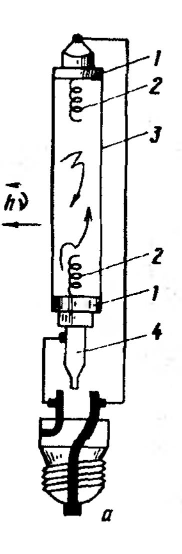
Ни в коем случае нельзя включать лампу, если около одного из электродов мало ртути или ее вовсе нет.

Срок службы ртутных ламп высокого давления всего 50 – 70 ч. Они часто взрываются из-за высокого давления в капиллярах.

Ксеноновые лампы высокого давления. Ксеноновые лампы с давлением в капилляре 20 атм выпускают с двумя и с тремя электродами. Третий электрод нужен для запуска лампы с помощью специального высоковольтного импульсного источника напряжения (12 – 15 кВ). Лампы работают в вертикальном положении, причем катод должен находиться сверху. Сильное линейчатое излучение ксенона расположено в ИК-области спектра между 800 и 1000 нм.

Натриевые лампы высокого давления имеют корпус *3* (рис. 326,*а*,*б*), изготовленный из корунда – затвердевшего расплава Al_2O_3, поскольку этот оксид не вступает в химическое взаимодействие с натрием при высоких температурах и давлении, а стекло, полученное из расплавленного корунда, лишено мелких пор. Натриевая лампа выдерживает нагрев до 1300 °С и обладает высокой светопропускаемостью в видимой области спектра. Лампа содержит в резервуаре *4* (рис. 326,*а*,*б*) амальгаму натрия, а в корпусе *3* – ксенон, который выполняет роль "стартового" газа. Запуск лампы проводят при помощи устройства, дающего высоковольтные низкоэнергетические импульсы, ионизирующие ксенон. Амплитуда импульса должна достигать 2500 – 3000 В, а длительность 1 мкс. После того как возникла ксеноновая дуга, начинается разогрев лампы и подача импульсов прекращается. С разогревом лампы все большее количество пара натрия попадает через окна *6* в корпус *3* и принимает участие в дуговом разряде.

Наибольшая мощность лампы приходится на интервал длин волн от 570 до 650 нм. Натриевые лампы высокого давления выпускают мощностью от 100 Вт до 1 кВт и сроком службы от 14000 до 20000 ч. Они являются одним из самых эффективных источников видимого излучения и обладают самой высокой световой отдачей среди всех газоразрядных ламп.



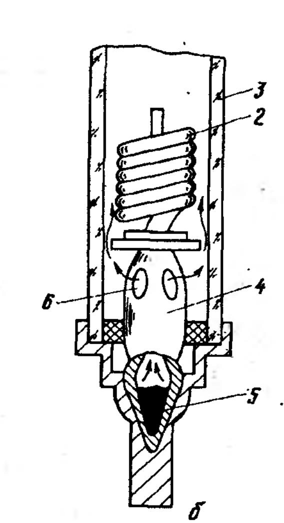


Рис. 326. Схема конструкции (*а*) и устройство цокольной части (*б*) натриевой лампы типа "Люксалокс":

а, *б*: *1* – колпачок из ниобия; *2* – вольфрамовый электрод; *3* – корундовый корпус; *4* – амальгамный резервуар; *5* – ртутно-натриевая амальгама; *6* – отверстия

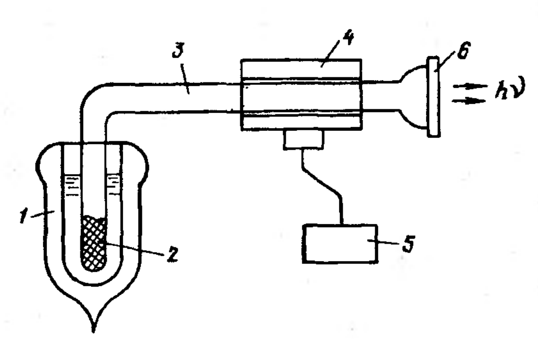


Рис. 327. Схема безэлектродной лампы:

1 – сосуд Дьюара; *2* – геттер; *3* – разрядная трубка с криптоном; *4* – разрядная камера; *5* – микроволновой генератор; *6* – окно из LiF

Вакуумные безэлектродные лампы для генерации УФ-излучения наполнены небольшим количеством криптона или другого газа и содержат геттер *2* (рис. 327) – газопоглотитель, способный поглощать примеси газов, кроме благородных. Максимум излучения криптоновых ламп приходится на полосу при 123,6 нм. Газоразрядную трубку *3* лампы изготавливают из кварца или стекла марки "викор" (см. разд. 1.1). Газоразрядную камеру *4* присоединяют к СВЧ-генератору *5* с частотой 2500 – 3000 МГц мощностью 125 – 150 Вт. При малых мощностях лампу зажигают от индукционной катушки.

Вакуумные безэлектродные лампы дают довольно монохроматическое излучение высокой интенсивности порядка 10^{14} фотонов/с. Максимумы интенсивности излучения: у трубок с Xe – 147 нм, с He – 58,4 нм, с H_2 – 121,6 нм.

14.2. Жидкостные, стеклянные и интерференционные светофильтры

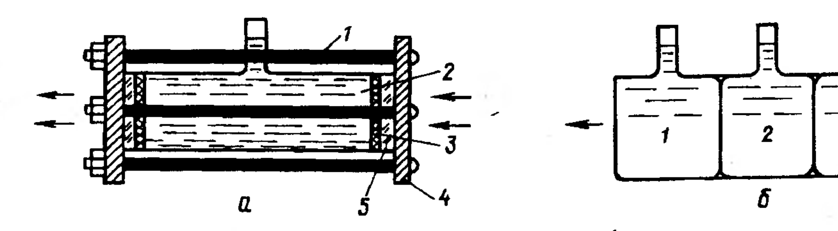
В идеале при фотохимическом синтезе необходим монохроматический свет, так как квантовый выход реакции зависит от длины волны света. Большинство же источников света, исключая лазеры, которые в этой книге не рассматриваются, излучают в некотором спектральном диапазоне и для выделения света с нужной узкой полосой длин волн применяют светофильтры.

Жидкостные (химические) светофильтры – это фотохимически стабильные растворы солей в воде или органических растворителях, пропускающие свет нужного диапазона длин волн.

Раствор помещают в кювету *2*, которая разбирается (рис. 328,*а*). Для УФ-диапазона кювету делают из кварца, для видимого участка спектра – из стекла марки "пирекс" (см. разд. 1.1).

Светофильтр может состоять из нескольких сваренных ячеек кювет *1, 2, 3* (рис. 328,*б*), если для выделения нужного диапазона длин волн необходимо пропускать свет последовательно через несколько растворов различного химического состава. Ячейки светофильтра могут охлаждаться проточной водой (рис. 328,*в*).

На каждой дополнительной границе раздела фаз кварц – раствор энергия излучения из-за отражения света уменьшается примерно на 4%. Температуру жидкостных светофильтров следует поддерживать на уровне 20 – 30 °С и постоянно контролировать их пропускание с помощью спектрофотометра.



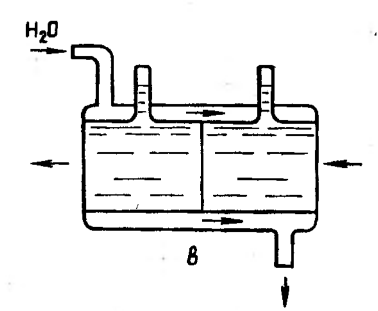


Рис. 328. Жидкостные светофильтры с одной кюветой (*а*), с набором кювет (*б*) и с охлаждаемыми кюветами (*в*):

а: *1* – болт; *2* – кювета; *3* – фторопластовая прокладка; *4* – металлическое кольцо; *5* – кварцевое окно

Таблица 45. **Состав жидких светофильтров для ртутных ламп высокого давления**

Область пропускания, нм	Состав светофильтра
260 – 390	Соль А 200 г/л + соль Б 100 г/л в смеси 65% C_2H_5OH и 35% H_2O, содержащей 1 моль/л HCl
290 – 390	Соль А 200 г/л + соль Б 100 г/л в смеси 55% диметилформамида и 45% H_2O, содержащей 1 моль/л HCl
310 – 390	Соль А 200 г/л + соль Б 100 г/л в смеси 35% C_2H_5OH, 25% $(CH_3)_2CO$ и 40% H_2O, содержащей 1 моль/л HCl
260 – 460	Соль А 200 г/л в смеси 70% C_2H_5OH и 30% H_2O, содержащей 1 моль/л HCl
290 – 450	Соль А 200 г/л в смеси 65% диметилформамида и 35% H_2O, содержащей 1 моль/л HCl
310 – 460	Соль А 200 г/л в смеси 75% $(CH_3)_2CO$ и 25% H_2O, содержащей 1 моль/л HCl

Примечание. Соль А – $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, соль Б – $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$. Смешанный растворитель готовят следующим образом: в мерную колбу на 100 мл наливают 65 мл 99,5%-го C_2H_5OH, затем добавляют 20 мл 5 моль/л хлороводородной кислоты и доливают водой до метки. Аналогично готовят и другие растворители.

Состав жидкостных светофильтров для ртутных ламп высокого давления приведен в табл. 45. Для выделения полосы 253,7 нм из спектра излучения ртутной лампы среднего давления применяют четырехкюветный светофильтр. В первую на пути светового потока кювету длиной 5 см наливают водный раствор $[Ni(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$, содержащий 27,6 г соли в 100 мл раствора. Во вторую кювету такой же длины вводят водный раствор 8,4 г $[Co(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ в 100 мл раствора. Третью кювету длиной 1 см наполняют раствором состава 0,108 г I_2 и 0,155 г KI в 1 л воды, а в последней, длиной 5 см, содержится хлор при давлении 1 атм (25 °С). Такой светофильтр служит не более 25 ч. После заполнения растворами всех четырех кювет светофильтр облучают светом указанного выше диапазона длин волн в течение 4 ч. Такая обработка стабилизирует оптические характеристики светофильтра.

Чтобы выделить полосу при 265,2 – 265,5 нм из спектра ртутной лампы среднего давления также применяют четырехкюветный светофильтр. Первая кювета по ходу светового потока содержит 27,6 $[Ni(H_2O)_6]SO_4$ в 100 мл водного раствора и имеет длину 5 см; вторая такой же длины наполнена водным раствором $[Co(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ (8,4 г соли в 100 мл воды), третья аналогичной длины содержит газообразный хлор при давлении 1 атм и температуре 25 °С, а четвертая длиной 1 см заполнена раствором KI (0,170 г соли в 100 мл воды).

Жидкостной светофильтр для выделения полосы при 435,8 нм из спектра излучения ртутной лампы среднего давле-

Таблица 46. **Оптические характеристики стеклянных светофильтров и воды при 18 – 25 °С**

Материал светофильтра	Толщина, мм	Длина волны (нм) с пропусканием 50%	Длина волны (нм) с пропусканием 10%	Материал светофильтра	Толщина, мм	Длина волны (нм) с пропусканием 50%	Длина волны (нм) с пропусканием 10%
Вода чистая	20 80	188,0 202,0	185,0 188,0	Стекло органическое (полиметилметакрилат)	5 10	338,0 350,0	311,0 326,0
Сапфир синтетический	3	250,0	–				
Стекло кварцевое	10	194,0	172,0	Стекло марки "пирекс"	1 4	306,0 330,0	280,0 310,0
Стекло марки "викор"	1	215,0	212,0	Флюорит природный, CaF_2	10	157,0	138,0

ния состоит из двух кювет длиной 10 см каждая. В первую заливают водный раствор состава: 0,44 г $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ в 100 мл водного раствора аммиака (2,7 *М*), а во вторую – раствор, содержащий 7,50 г $NaNO_2$ в 100 мл воды.

Продолжительность работы такого светофильтра без изменения оптических характеристик около 74 ч.

Стеклянные и интерференционные светофильтры. Фирмы некоторых стран выпускают наборы *стеклянных светофильтров* для выделения нужных длин волн из спектров излучателей. К этим наборам приложены подробные оптические характеристики. Пропускание стеклянных светофильтров после приобретения следует проверить, так как оно не всегда соответствует данным паспорта. Кроме того, проверять его пропускание нужно через каждые 100 ч работы светофильтра. Для больших интенсивностей излучения стеклянные светофильтры помещают в кварцевые кюветы, охлаждаемые водой, поскольку большинство светофильтров не является теплоустойчивыми.

В табл. 46 приведены оптические характеристики обычных стекол, которые могут служить светофильтрами.

Для выделения нужных полос пропускания из спектров разных излучателей применяют также *интерференционные светофильтры*, которые представляют собой многослойные тонкопленочные блоки, состоящие из стеклянных и кварцевых пластинок и полупрозрачных металлических и диэлектрических слоев.

Интерференционные светофильтры бывают двух типов: широкополосные с резким краем полосы пропускания и полосовые, пропускающие желаемый интервал длин волн. Полосовый светофильтр при наблюдении на отражение выглядит с одной стороны как блестящий металл. Эта сторона фильтра должна быть обращена в сторону излучателя света для уменьшения тепловой нагрузки.

Считают, что удовлетворительных интерференционных светофильтров для УФ-области спектра пока нет. Для видимой области спектра эти фильтры имеют ряд преимуществ: они не нагреваются во время работы, так как почти все непропускаемое излучение отражается; фильтры устойчивы при эксплуатации до 80 °С и почти не изменяют свои оптические характеристики со временем.

14.3. Фотохимические реакторы

Выбор наиболее подходящего источника излучения для данной фотохимической реакции начинают с изучения спектров поглощения реагентов и растворителя в том фазовом состоянии, в котором они будут участвовать в фотохимической реакции. Затем подбирают источник излучения, дающий максимальную энергию при длине волны найденной полосы поглощения. Длины волн полос излучателя и реагентов должны совпадать. Все излучение, испускаемое помимо этого, приводит к побочным фотохимическим реакциям. Чтобы получить более чистый продукт, часто бывает достаточно установить нужный светофильтр.

В простейшем фотореакторе излучатель *1* (рис. 329,*а*) погружают в коаксиально расположенные цилиндрические сосуды, один из которых является охлаждающей рубашкой *2*, а другой *3* – фотохимическим реактором. Охлаждающая рубашка предотвращает непосредственный контакт нагретой поверхности излучателя с поверхностью реактора. Иногда вместо охлаждающей воды в рубашку *2* подают из термостата окрашенный раствор, выполняющий одновременно функции хладоагента и светофильтра. Рассмотренный тип лабораторного фотореактора применяют для осуществления процессов в газовых средах.

Фотореактор *2* другого типа (рис. 329,*б*) используют, если в жидкую реакционную смесь надо вводить газ (окисление, хлорирование и др.), для чего служит пористая стеклянная пластинка *4*, дробящая газ на мельчайшие пузырьки, одновременно перемешивающие раствор. Излучатель *1* охлаждается проточной водой в холодильнике *3*, от которого он отделен кварцевой гильзой *8*.

Если реакционную смесь надо перемешивать без вспенивания, применяют фотореактор Штромейера с магнитной мешалкой *5* (рис. 330,*а*). Такой реактор используют, в частности, для синтеза некоторых карбонилов металлов. Излучатель *3* представляет собой ртутную лампу высокого давления мощностью 125 – 150 Вт, помещенную в кварцевую гильзу *1*; реакционный сосуд *4* имеет емкость 200 – 300 мл и снабжен как внешним, так и внутренним охлаждением. Проточная вода холодильника *2* может служить одновременно и светофильтром. В реакторе пре-

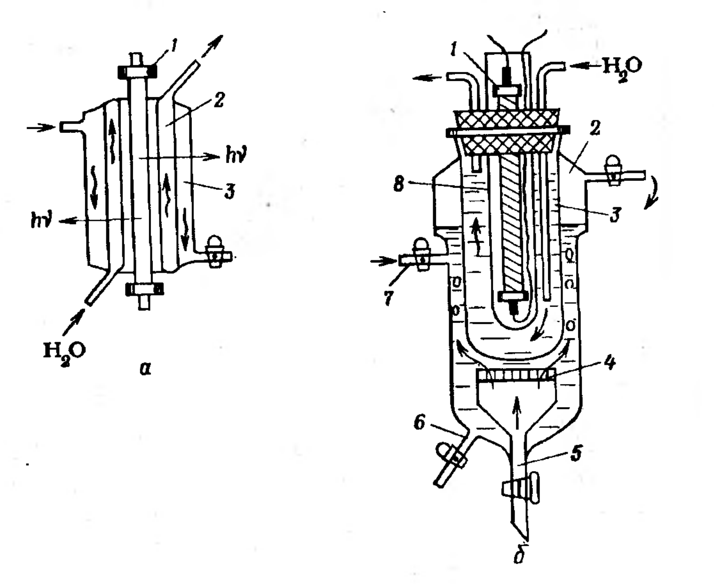


Рис. 329. Фотохимические реакторы для ртутных ламп среднего давления с водяной рубашкой (*а*) и с фильтром (*б*):

б: *1* – лампа; *2* – реакционный сосуд; *3* – рубашка холодильника; *4* – пористая стеклянная пластинка; *5* – трубка для ввода газа; *6* – трубка для вывода продуктов реакции; *7* – трубка для ввода реагентов; *8* – гильза излучателя

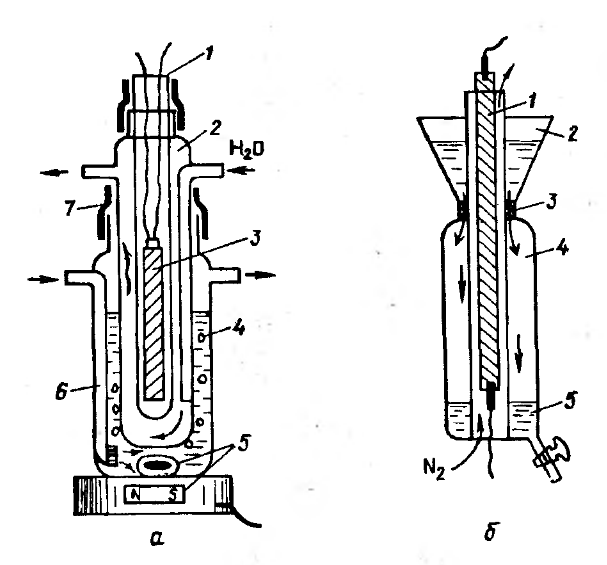


Рис. 330. Фотореакторы с магнитной мешалкой (*а*) и со стекающей пленкой (*б*)

дусмотрено продувание реакционной смеси инертным газом, подаваемым через трубку *6*. Сосуды соединяет резиновая муфта *7*.

В некоторых фотореакторах, несмотря на энергичное перемешивание, на стенках может происходить осаждение различных продуктов реакции. Образовавшиеся пленки и даже слои поглощают и рассеивают свет, что уменьшает выход целевого продукта.

Для борьбы с этим явлением применяют фотореакторы со стекающей пленкой жидкости (рис. 330,*б*). Такой реактор имеет вертикально установленный источник излучения *1*. Реакционную смесь со дна реактора *5* подают с помощью циркуляционных насосов (см. разд. 8.2) в воронку-распределитель *2*, откуда она через воротник *3* стекает вдоль стенок в виде жидкой пленки. Для предотвращения адгезии продуктов фотореакции стенки реакционного сосуда *4* силиконируют (см. разд. 4.3). Излучателем *1* могут быть ртутные лампы среднего и высокого давлений мощностью 500 – 700 Вт. Лампу обдувают слабым потоком аргона или азота для удаления образующегося озона и предохранения металлических частей от коррозии. При помощи подобного фотореактора синтезированы различные металлоорганические соединения.

Фотореакторы с ртутными лампами низкого давления (рис. 331,*а*) имеют некоторые конструктивные особенности. Излучатель с электродами *1* и держателями *2* готовят в виде спиралевидной трубки *5*, окружающей жидкостной светофильтр *6*, внутри которого размещают реакционный сосуд *4* с мешалкой *3*. Все это устройство погружают в термостат *8* со строго регулируемой температурой. При необходимости сосуд *4* изолируют от излучателя металлической задвижкой *7*. Установлено, что максимальную интенсивность линии при 253,7 нм можно получить при температуре стенки лампы 45 °С.

Некоторые фотореакции с небольшим количеством реагентов проводят в простейших сосудах с ртутными лампами низкого давления (рис. 331,*б*), конструкция которых понятна из рисунка.

Фотохимические реакции при низких температурах от 0 до –60 °С осуществляют в фотореакторах, погружаемых в бани с охлаждающей смесью (рис. 332,*а*). Низкотемпературный фотолиз проводят также при внешнем облучении реакционной смеси, периодически погружая реакционный сосуд *3* (рис. 332,*б*) в охлаждающую смесь.

Для фотосинтеза XeF_2 предложена установка (рис. 332,*в*), в которой используется ртутная лампа среднего давления мощностью 1 кВт, расположенная в защитном кожухе (на рисунке

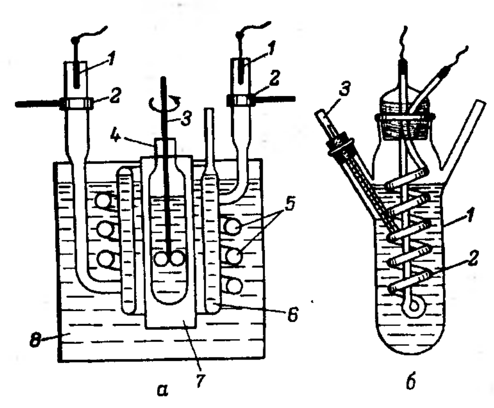


Рис. 331. Фотохимический реактор (*а*) и реакционный сосуд (*б*) с ртутной лампой низкого давления:

б: *1* – реакционный сосуд; *2* – ртутная лампа; *3* – термометр

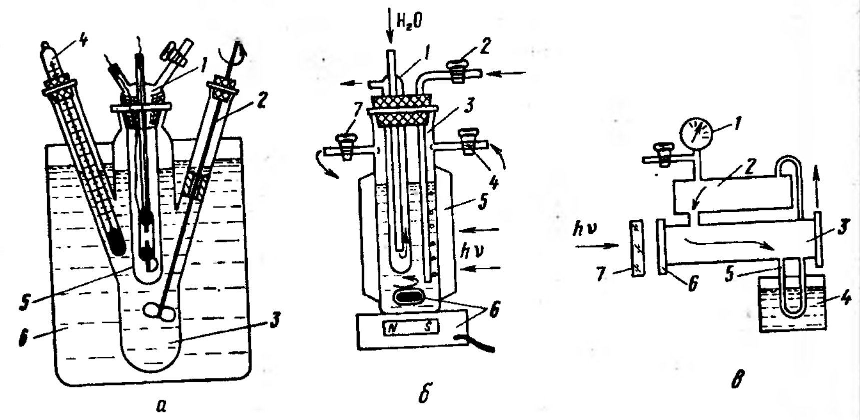


Рис. 332. Низкотемпературные фотохимические реакторы с внутренним (*а*) и наружным (*б*) излучателями. Реактор для синтеза XeF_2 (*в*):

а: *1* – лампа; *2* – мешалка; *3* – реактор; *4* – термометр; *5* – защитная вакуумная оболочка; *6* – баня с охлаждающей смесью;

б: *1* – холодильник; *2* – кран; *3* – фотореактор; *4* – кран ввода инертного газа; *5* – вакуумная рубашка; *6* – магнитная мешалка; *7* – кран вывода газообразного реагента

не показана). Излучение этой лампы пропускают через жидкостной светофильтр *7*, которым служит кварцевая кювета длиной 1 см, наполненная раствором (10^{-3} моль/л) рубеановодородной кислоты в этаноле, содержащем 500 г $[Ni(H_2O)_6]SO_4$ и 75 г $[Co(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ в 1 л. Такой светофильтр пропускает излучение в диапазоне 235,0 – 350,0 нм (см. также табл. 45). Реактор *3* изготовлен из никеля и снабжен окошками *6* из синтетического сапфира толщиной 3 мм (см. табл. 46). Из сосуда *2*

в него подают смесь ксенона и фтора в соотношении 1:2 при комнатной температуре и давлении, контролируемом манометром *1*. Для быстрого удаления образовавшегося XeF_2 из зоны реакции служит циркуляционная трубка *5*, охлаждаемая в бане *4* до температуры –78 °С. Продукт реакции кристаллизуется на стенках трубки в виде бесцветного вещества. По окончании реакции дифторид ксенона удаляют из трубки возгонкой в вакууме.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М.: Мир, 1985, т. 1 и 2.

Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.

Шёнберг А. Препаративная органическая фотохимия. М.: Издатинлит, 1963.

Окабе X. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(именные приборы и посуда приведены на фамилии изобретателей)

Абдергальдена “пистолет” 285
Абиха ступка 109
Августа психрометр 506
Автоклавы 538–543
Адаптеры 91
Александера ловушка 288
Алимарина микрофильтрование 560
Аллина холодильник 106
Алонжи 93, 94, 310
Амортизаторы 58, 59
Ампулы 101–103, 535–537
Андерсона микропипетка 550
Андреева колонка 315
Анероид 456
Аншютца термометр 168
Аншютца – Тиле алонж 310
Арбузова колба 67
Ардометр 192
Ареометры 156–159
Арретир 123
Асбест 23
Асмана психрометр 506, 507, 510
Аспираторы 494, 495

Бабо
воронка 215
шлиф 96
Баллоны для газов 499–501
Банга микробюретка 152
Бани
воздушные 215, 216
жидкометаллические 213, 214
жидкосолевые 213
жидкостные 210
криптоловые 214
песочные 214
Барботеры 352, 353
Барометр ртутный 447
Барра – Ярвуда прибор 287
Барренштейна микроэкстрактор 573
Бейкера амортизатор 59
Бейли
ловушка 288
фильтр 561
Бекмана
прибор 418
термометр 168
эбулиометр 423
Бернауэра приемник 310
Бертло озонатор 529
Берцелиуса газометр 497
Бетти газометр 497
Блюма колонка 318
Боденштейна
вакуумметр 457
газометр 494
Бранд – Реберга микробюретка 55
Бредта алонж (“паук”) 310
Бреннера кристаллизатор 410
Бриджмена
затвор 542
кристаллизатор 405
Брюля приемник 310
Бумага фильтровальная 29
Бунге газовая бюретка 153
Бунзена
горелка 217
клапан 84
колба 65
штатив 55
элемент 513
Бурдона манометр 457
Бюксы 104, 105
Бюретки 148–154
с автоматическим нулем 150
весовые 153, 154
газовые 152, 153
объемные 149–151
Бюхнера воронка 371

Вагнера встряхиватель 353
Вазицкого микроэкстрактор 571
Вакуум, получение 476–491
Вакуумметры 450–460
высоковакуумные 453
жидкостные 450
ложечковый 458
низковакуумные 450
U-образный 450
поплавковый 455, 456
средневакуумные 451, 452
тепловые 458–460
чашечный 453
Вальтера колба 62
Вейгеля – Либиха холодильник 105
Вейнгольда
сифон 90
сосуд 76
Вейтограф 124
Векслера микрофильтратор 561
Вернейля кристаллизатор 406
Верховского
аппарат 427
горелка 217
штатив 368
Весовая комната 135
Веста холодильник 107
Весы 118–135
аналитические 123–128
газовые 130
гидростатические 129
двухпризменные 122
коромысловые 119, 120
крутильные 131, 132
технохимические 119–123
торзионные 131, 132
чувствительность 126
с цепочечным механизмом 132, 133
Ветцеля насос 479
Взвешивание
гидростатическое 129
погрешности 127–129
флотационное 134, 135
Вигре колба 66
Видмера дефлегматор 308
Винклера кали-аппарат 71
Виолетта спиртовка 220
Вискозиметры капиллярные 330–335
Витта
пластинка 559
мешалка 347
Влагомеры 509, 510
Влажность, измерение 283–290, 510
Вода, очистка 49–51
”Водолаз” 134, 135
Возгонка 269, 564, 568
Волюмометры 163, 288, 289
Воронка(и) 215, 368, 371, 378
для горячего фильтрования 377
делительные 99, 100
капельные 100
с пористой пластинкой 374
фторопластовые 370
Встряхиватели 353, 354
Вуда водородный электрод 516
Вымораживание 363, 364
Выпаривание
вакуумное 361, 362
лиофильное 365, 366
в открытых сосудах 358
с паровой рубашкой 359
Высаливание 390
Высушивание порошков 256 сл.
Выщелачивание 412
Вюрца
дефлегматор 308
колба 66

Газгольдер лабораторный 497
Газометры 494–497
Газы 424 сл.
влажность 506–510
измерение давления 446–460
– плотности и объема 501–506
– расхода 470–476
очистка и осушка 438–446
– *от* аэрозолей 444
– мокрая 441
– сухая 439
получение 424–436
хранение 493–501
Гарсиа микроэбулиометр 575
Гей-Люссака пикнометр 140
Гейслера кали-аппарат 71
Геккеля затвор 88
Гемпеля
газовая бюретка 152
дефлегматор 308
Геттериха микроэкстрактор 571
Гибшера микробюретка 152
Гигрометр волосяной 510
Гильдебранда электрод 516
Гирша воронка 371
Гнаука колба 494
Гольдмана воронка 378
Горбаха микроэкстрактор 571
Горбаха – Юринки волюмометр 289
Горелки газовые 13, 216–219
Гофмана зажим 83
Грене – Поггендорфа элемент 515
Гретена пипетка 146

Грэма диализатор 379
Гурского вакуумметр 455
Гуччи тигель 371
Гюйгенса вакуумметр 451

Даниеля – Якоби элемент 513
Декантация 370, 382, 558
Декарта
маностат 465
поплавок ("водолаз") 134
Демпфер весов 125
Денсиметр см. Ареометры
Дефлегматор(ы) 307, 308
Джонса – Визеля вискозиметр 332
Джулиуса амортизатор 58
Диализаторы 378, 379
Дигерирование 382, 412
Димрота холодильник 107
Дистилляция см. Перегонка жидкостей
Дифференциально-термический анализ 279, 280
Дрекселя склянки 70
Дубровина вакуумметр 453
Дьюара
сифон 77
сосуд 76

Жидкости
для диффузионных насосов 485
запирающие 498
определение температуры кипения 326–330
для осушения 302
перегонка 305–320
перекачивание 297–302
регулирование расхода 290–297
регуляторы уровня 210
для светофильтров 585
термометрические 171
для терморегуляторов 196
удаление газов 304, 305
флотационные 577
хранение 335–337

Зажимы 82, 83
Замазка
диабазовая 48
оппаноловая 47
пицеиновая 46
Затворы 88, 355, 542
Захваты 57
Зегера конусы 193, 194
Зигмонди воронка 378
Золтиса
перегонный аппарат 568
сублиматор 569

Игла *Вильштеттера* 559
Излучатель инфракрасный 220
Измельчение твердых веществ
механическое 249, 255, 555
химическое 255, 256
Изотонископ 462
Ильфельда психрометр 508, 509
Имгоффа конус 138
Испарители 360
ротационные 362
роторные 363
Истерфельда регулятор уровня 210

Кале газометр 498
Кали-аппараты 71
Каломельные электроды 519, 520
Кальбаума
дефлегматор 308
насадка 175, 327
Камера сухая 250
Капельницы 101
Капилляры 99
Каплеуловители 89, 90, 427
Капсенберга смазка 45
Келлера колба 62
Кемпфа сублиматор 273
Керамика 18
Керметы 22
Киппа аппарат 426, 432
Киргинцева кристаллизатор 395
Кирка
микробюретка 550
микропипетка 548
микроэкстрактор 571
Киропоулоса кристаллизатор 407
Клапаны 84–88
Кляйзена
колба 67
насадка 91
Колба(ы) 61–67, 494
грушевидная 62
конические 64
мерные 139, 140
микромерные 551
узкодонные 64
Колгрейва микроэкстрактор 571
Колокола 69
Колонка
поглотительная 439
ректификационная 315–318
Кольбе электролизер 526
Кольрауша мерная колба 140
Комаровского смесь для мытья посуды 114

Компрессор
мембранный 544
ртутный 545
Корунд 20, 119
Коха чашки 111
Краны
вакуумные 81
для линий с избыточным давлением 80, 81
пробковые 78, 79
стеклянные 79, 80
фланцевые 82
фторопластовые 79
Крёнига замазка 46
Криостаты 204–209
с испарителем 207
ледяные 206
с плавящимся веществом 205
Кристаллизаторы 395, 405, 406, 408–410
барботажный 386
вакуумный 388
экстракционный 392
Кристаллизация 384–400
с жидким хладоагентом 391
изогидрическая 385
изотермическая 387
массовая 384
направленная 394–396
противоточная 396, 397
из расплава 394–400
из растворов 384–394
в слое расплава 398
тонкослойная 398
химическая 394
экстракционная 392, 393
Кьельдаля
колба 62
насадка 89
Кюри демпфер 125

Лаланда элемент 515
Лампы
безэлектродные вакуумные 583
вольфрамогалогенные 579
высокого давления, ксеноновые 582
– – натриевые 582, 583
ртутные 579–582
Лангеланда – Пратта ловушка 288
Лед сухой 241
Лекланше элемент 513
Ленгмюра насос 484
Ле Шателье термопара 185
Либермана озонатор 530

Линдерштром-Ланга "водолаз" 135
Ловушки для конденсации
воды 288
газов 491–493
Лодочки 112
Лоэба мембраны 35
Лунге – Рея пипетки 146

Мак-Бена весы 133
Мак-Кея аппарат 430
Мак-Леода вакуумметр 454
Манометр(ы)
деформационные 456–458
жидкостные 446–456
мембранный 456
Маностат(ы) 464–470
жидкостные 467
механические 468
сернокислотный 467, 468
электрические 469, 470
Мариотта сосуд 291
Мартина вискозиметр 331
Мацерирование 412
Меккера горелка 217
Мельница(ы)
гомогенизирующая 252, 254
коллоидная 252–254
стержневые 253
шаровые 251–253
– вибрационные 253
Мембраны 35
Менделеева
замазка 47
пикнометр 142
способ взвешивания 128
Мензурки 138
Металлы, пайка 28
Мешалки 346–357
вибрационные 350, 351
винтовые 350, 351
лопастные 347, 348
магнитные 350–352
палочковые 346, 347
пропеллерные 349, 350
центробежные 346
электромагнитная 351
якорные 349
Микробюретки 151, 152, 550, 551
Микропипетка(и) 152
градуированные 548–550
самозаполняющаяся 548, 549
с самоустанавливающимся мениском 549, 550
Микрофильтратор 561
Микрофильтрование 558–562

Микроэбулиометр 575
Микроэкстракторы 570–573
Митчерлиха сифон 90
Монокристаллы 400
выращивание из расплава 405–411
– из раствора 400–405
Монтежю 300
Мора
бюретки 149
зажим 83
Мора – Вестфаля весы 130
Мортона трубка 567
Муттика криостат 208
Мюллера
амортизатор 59
каломельный электрод 520
Мюнке склянка 71

Нагревание 209 сл.
Наккена кристаллизатор 410
Насос(ы) 479, 484
адсорбционные 486
бустерные 483
водоструйные 476
двухроторные 481
диффузионные 483
ионно-геттерные 487
магнитные 488
мембранные 490
пластинчато-роторные 480
ручные 544
сильфонные 299
трубчатые 300
центробежные 297
Нернста стержни 229

Обезвоживание 261
Озонаторы 529, 530
Оппанол 47
Осадки, промывание 381–384
Оствальда
вискозиметр 331
кристаллизатор 430
насос 479
пикнометр 142
Осушители газов 440
Охлаждение 241–249

Панкрата испаритель 360
Паппаса психрометр 509
Пеллера микробюретка 152
Пеннинга насос 488
Пепи газометр 496
Перегонка жидкостей 305
вакуумная 309–312
с водяным паром 312–314, 567
Перегонка жидкостей 305
капиллярная 566
обычная 564
фракционная 307, 308, 565
Перегонка молекулярная 318–321
Перколяторы 415
Перлит 35
Петри чашки 111
Петрянова фильтры 32, 445
Печи
высокочастотные 237
газовые 239
индукционные 235
Пикнометры 140–144
Пипетки 144–148
поршневые 147
самозаполняющиеся 548
с самоустанавливающимся мениском 550
типа “скворец” 145
Пирани вакуумметр 459
Пирометры 191–193
Пироскопы керамические 193–194
“Пистолет” сушильный 240, 285
Пицеин 46
Пленки токопроводящие 227, 228
Плитки электрические 223–226, 553
Плотность
волюмометрическая 163
газов, измерение 501
жидких и твердых тел 156, 575
пикнометрическая 160
флотационная 576
Посуда мерная
калибровка 154, 155
очистка 112–116
сушка 116, 117
Поттера мельница 254
Пробирки 73, 74
Приборы для термического разложения веществ 435
Приемники дистиллята 309, 310
Пробки
резиновые 39, 40
сверление 42, 43
стеклянные 41, 42
Прокаливание 262–264
Промывалки 74
Просеивание 264–266
Психрометры 284, 506–509
Пфейфера фильтры 37

Разновес 121
Раймайера каплеуловитель 89
Рамзая
смазка 44
шлиф 96
Растворимость, определение по Алексееву 344
Расходомеры 294–297
Реакции транспортные 275
Резина 38
Рейтер весов 121
Рейшауэра пикнометр 143
Ректификация 314–318
Реометры 294, 295
диафрагменные 472
калибровка 475
капиллярные 294, 295, 470
клапанные 473
Реторты 68
Розе тигли 112
Ротаметры 295–297
Ртуть, очистка 51
Рубашки теплоизолирующие 248
Рутса насос 483
Рязанова электролизер 526

Сальниковые устройства 356
Сальвиони весы 133
Салюцо – Вульфа склянка 73
Сатураторы 463
Свентославского эбулиометр 328
Светофильтры 584–587
Сетка асбестированная 56
Сикса термометр 169
Силит 229
Симона криостат 206
Сифоны 90, 91
Скау пробирка 565
Скотта криостат 207
Смазки для шлифов 44, 45
Смеси(ь) 115
азеотропные 285
охлаждающие 242
перманганатная 114
хромовая 113
Смешивание 265
Смита – Меньеса изотонископ 462
Сокслета
встряхиватель 353
холодильник 108
экстрактор 412
Солтиса сублиматор 274
Сореля цемент 48
Спиртовки 219, 220
Спирт твердый 220
Стаканы химические 61, 62
Стекло 9–18
“викор” 11
кварцевое 9, 10
“пирекс” 11
Стеклографит 22
Стеклодувные работы 12–18
Стенды монтажные 54, 55
Степанова сосуды 232
Стёпина
нагреватель 225
плитка 223
сухая камера 250
электропечь 229
Стёпина – Гойхраха кристаллизатор 388
Стёпина – Колесникова экстрактор 393
Стокбергера кристаллизатор 408
Столик подъемный 56
Стоуэта – Шуэтта колба 67
Ступки 109, 110
Сублиматоры 272–274
Сублимация 269–274
Суворова тензиметр 460

Тарасова смесь 115
Тарелка колпачковая 317
Теклю горелка 217
Температура 164 сл.
кипения 326–330, 575
плавления 277–283, 573
Тензиметры 460–464
Теплоизоляция 244–249
Термисторы 181–183
Термический анализ 277
Термометры 164–181
газовые тензиметрические 175–178
калибровка 172
контактный 194, 195
манометрические 178, 179
палочный 166
ртутно-паровой 170
ртутные 166–175
сопротивления 179–181
Термопара(ы) 183–191
батарея 191
высокотемпературные 187, 188
дифференциальные 190, 191
железо-константановая 187
калибровка 188–190
медь-константановая 186, 187
хромель-алюмелевая 186
хромель-копелевая 187
Терморегуляторы 196–199
Термостаты 199–204
воздушные 204
жидкостные 199–201
паровые 201–203

Термостаты 199–204
  твердотельные 203
Тигли 111, 112, 371
Тищенко склянки 72, 306
Томаса влагомер 284
Томилова электролизер 525
Точка росы 507
Треугольник фарфоровый 57
Трубки
  U-образные 439
  резиновые 40
  стеклянные 12–18, 98
  хлорокальциевые 440
  фильтровальные 561

Уббелоде вискозиметр 331
Ульша – Геккеля каплеуловитель 427
Ульмана трубка 537
Ультрафильтрование 378–380
Уровнемеры 210, 293, 294

Фаворского колба 66
Фарфор 19
Ферстера регулятор уровня 210
Фильтрование 366–381
  под вакуумом 371–373
  при нагревании 377
  обычное 366–371
Фильтры
  асбестовые 31
  керамические 34
  мембранные 35
  полиэтиленовые 33
  стеклянные 30, 373
  тканевые 31
Финкенера воздушные бани 216
Фишера затвор 88
Флегма 68, 307
Флюс 28
Фольмера весы 134
Форштос 94
Фотореакторы 587–591
Фрезениуса поглотительная колонка 439
Фрея колба 65
Фридерихса холодильник 107
Фридриха микроэкстрактор 572
Фторопласты 23

Холодильники 105–109
Хониша аппарат 430
Хромовая смесь 114

Цейтена весы 134
Центрифугирование 380, 381, 562
Цилиндры мерные 137
Циммерли вакуумметр 451
Циркониевая керамика 20

Часовые стекла 112
Чашки 110, 111
Чернова – Ковтуна кристаллизатор 386
Чераниса перегонный аппарат 568
Чохральского кристаллизатор 409

Шамот 19
Шварца микробюретка 551
Шейблера эксикатор 75
Ширма – Гопкинса холодильник 108
Шиффа
  вставка 359
  краны 81
Шкаф сушильный 260
Шланги полимерные 40–43
Шленка пробирка 268
Шлифы
  заедание 97
  заливные 94
  сухие 96
  сферические 95
Шпатель 112
Шполянского колонка 443
Шпренгеля насос 480
Штативы 54, 55, 368
Штеделера холодильник 108
Штёбера кристаллизатор 411
Штока
  ареометр 503
  весы 131
Штомана мерная колба 140
Штромейера фотореактор 587

Эбулиометры 175, 328
Эдера сублиматор 569
Экран тепловой 56
Эксикаторы 74–76
Экстрактор капиллярный 393, 571
Экстракция 570–573
Электрод(ы)
  водородный 516
  каломельные 519, 520
  стеклянный 517
  сурьмяный 518
  хлорсеребряный 521
Электродиализаторы 532–534
Электролизеры
  бездиафрагменные 526
  диафрагменные 524–526
  с охлаждающей рубашкой 524
Электролизеры
  для получения газов 523
  для расплавов 528, 529
  с ртутным катодом 526–528
Электронагреватели 223 сл.
Электропечи 228–235
  криптоловые 234, 235
  муфельные 228–232
  тигельные 232–234
  трубчатые 230, 231
Элементы питания 512–515
Эльвехейма мельница 252
Эмиха
  капилляр 575
  сосуд 546
  трубка 567
Энглера колба 67
Эппельбея насадка 331
Эрленмейера колба 64
Эффузиометры 503